ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

84. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

VIERUNDACHTZIGSTER BAND

Mit 302 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1933

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 17. Juli 1933.

Seite

H. Höni, Zur Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1933) 1

G. Frhr. v. Droste zu Vischering, Über eine Untersuchung der vom Ra D emittierten Wellenstrahlung nach der Wilsonmethode. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1933) 17

V. v. Keussler, Über das Spektrum des Ar^{++}-Ions, Ar III. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1933) 42

E. Brüche und **H. Johannson,** Elektronenmikroskopische Beobachtungen an der Barium-Aufdampfkathode. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1933) 56

G. Mönch und **St. Stechhöfer,** Über Thermo- und Voltaspannungen des Kupferoxyduls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1933) 59

J. A. Prins und **A. J. Takens,** Die *L*-, *M*- und *N*-Absorption im ultraweichen Röntgengebiet. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1933) . . 65

Karl Bücks und **Hans Müller,** Über einige Beobachtungen an schwingenden Piezoquarzen und ihrem Schallfeld. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1933) 75

R. Samuel und **Mohd. Jan Khan,** Ramaneffekt einiger komplexer Cyanide. (Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung. IV.) (Eingegangen am 24. Mai 1933) 87

J. A. Schouten, Zur generellen Feldtheorie. Semivektoren und Spinraum. (G. F. VII.) (Eingegangen am 15. April 1933) 92

Koloman Széll, Über die Statistik der zweiatomigen Gase. (Eingegangen am 17. Mai 1933) 112

Erik Carlsson, Quadrupolübergänge und andere neue schwache Linien in den *K*-Spektren der Elemente 37 Rb bis 42 Mo. II. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1933) 119

Seite

A. Lustig und **M. Reiss**, Kritische Bemerkungen zur Auswertung der Ladungsmessungen an kleinen Probekörpern. (Eingegangen am 9. Mai 1933) . . 131

Hermann Sievogt, Nachtrag zu der Arbeit: „Über die Bogenspektra von Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel im Rot und nahen Ultrarot". (Eingegangen am 30. Mai 1933) 136

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 26. Juli 1933.

L. Meitner und **H. Kösters**, Über die Streuung kurzwelliger γ-Strahlen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1933) 137

W. Heitler, Über die bei sehr schnellen Stößen emittierte Strahlung. (Eingegangen am 4. Juni 1933) 145

D. Blochinzev und **L. Nordheim**, Zur Theorie der anomalen magnetischen und thermoelektrischen Effekte in Metallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1933) 168

L. Farkas und **S. Levy**, Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1933) 195

Kôtarô Honda und **Tokutarô Hirone**, Über die diamagnetische Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. April 1933) 208

A. D. Goldhammer, Über den Einfluß von oberflächlichen Ladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlechtleitenden Substanzen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1933) 212

Friedrich Dessauer, Quantenphysik der biologischen Röntgenstrahlenwirkungen. Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn Glocker. (Eingegangen am 29. Mai 1933) 218

Alf Heimer und **Tage Heimer**, Über das Bandenspektrum des Kupferhydrids. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1933) 222

A. S. Rao, Über den Kernspin des Arsens. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1933) 236

Philip Haglund, Präzisionsmessungen in der L-Serie der Elemente Molybdän und Silber. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1933) . . . 248

V. Babits und **V. Szalontay**, Messung des inneren Widerstandes von B-Verstärker-Elektronenröhren. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1933) . . 260

Raschco Zaycoff, Zur Erweiterung der Wellenmechanik. (II. Mitteilung.) (Eingegangen am 31. Mai 1933) 264

L. A. Sommer, Nachthimmellicht und Nordlicht. (Eingegangen am 31. Mai 1933) 288

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 31. Juli 1933.

Seite

W. Distler und **G. Mönch**, Austrittsarbeit und Atomabstand. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1933) 271

L. A. Ginsel und **L. S. Ornstein**, Die optische Bestimmung der Diffusionskonstante für Natrium. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 9. Juni 1933) 276

B. Trumpy, Das Rotationsramanspektrum von O_2 bei hohem Druck. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1933) 282

H. Beutler, Über die Hauptserien $^1S_0 - m\,^1P_1$ und $^1S_0 - m\,^3P_1$ des Quecksilberbogenspektrums (Hg I) und ihren Störungsterm $^1P_1\,(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Mai 1933) . . . 289

D. Coster, F. Brons und **A. van der Ziel**, Die sogenannte zweite positive Gruppe des Stickstoffspektrums. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1933) 304

G. Beck und **P. Wenzel**, Über die Streuung und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch eine kleine Kugel. (Eingegangen am 19. Mai 1933) . . 335

H. Edler und **O. Zeier**, Die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Drucken. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1933) . . 356

Franz Hlučka, Einfluß der Metalloberfläche auf die Lage der Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1933) 364

Franz Hlučka, Das selektive Verhalten von Legierungen beim äußeren lichtelektrischen Effekt. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1933) 367

Joan J. Placinteanu, Zur Theorie des Neutrons. (Eingegangen am 3. Juni 1933) 370

J. Horiuti, Zur Schwingungsstruktur im Tetrachlorokohlenstoffspektrum. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1933) 380

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 7. August 1933.

J. Stuart Campbell, Hyperfeinstruktur im Bogenspektrum des Fluors. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1933) 393

A. Güntherschulze und **Hans Betz**, Die abnorme Verstärkung des Quecksilbertripletts 5461, 4358, 4047 durch hochgradig trockenen Wasserstoff und das Verhalten der übrigen Gase in dieser Beziehung. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1933) 402

Seite

P. O. Schupp, Die Konstitution der anodisch erzeugten Ta_2O_5-Schichten. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1933) 412

E. G. Steinke und **H. Tielsch,** Die Schwächung der Ultrastrahlung beim Durchgang durch verschiedene Materialien. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1933) 425

R. Frisch und **O. Stern,** Anomalien bei der spiegelnden Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. I. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für Physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 23.) Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1933) 430

R. Frisch, Anomalien bei der Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. II. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für Physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 25.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juni 1933) 443

Bernhard Mrowka, Weitere Beiträge zur theoretischen Optik des Wasserstoffmoleküls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1933) 448

D. R. Inglis, Die magnetische Umwandlung der Hyperfeinstruktur in Quecksilber. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1933) 466

D. Gábor, Elektrostatische Theorie des Plasmas. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1933) 474

E. N. Gapon, Zur Theorie des Atomkerns. IV. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1933) 509

E. N. Gapon, Zur Theorie des Atomkerns. V. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Mai 1933) 520

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 12. August 1933.

W. v. Meyeren, Ein Beitrag zur elektrischen Aufzehrung von Gasen bei sehr geringen Drucken. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1933) 531

Arne Sandström, Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann. (Erste Mitteilung.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1933) 541

H. J. Seemann, Die elektrische Leitfähigkeit der Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung in tiefer Temperatur. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1933) 557

P. C. Hermann, Über magnetische Nachwirkung. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1933) 565

Seite

Luise Herzberg, Über ein neues Bandensystem des Berylliumoxyds und die Struktur des BeO-Moleküls. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1933) 571

N. Wolodkewitsch, Über die elektrische Diffusion der Ionen in Gasen bipolarer Beladung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1933) 593

G. Funke, Über ein Bandenspektrum des Bariumhydrids. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1933) 610

W. Kolhörster und **L. Tuwim,** Das Gesetz der geraden Linie bei Höhenstrahlungskoinzidenzen und seine experimentelle Gültigkeit. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1933) 629

H. Lessheim und **R. Samuel,** Über die Dissoziation zweiatomiger Moleküle mit p-p-Bindung. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1933) 637

B. Derjaguin, Die Formelastizität der dünnen Wasserschichten. (Aus dem Forschungsinstitut für angewandte Mineralogie, Physikalisch-Chemische Abteilung. Laboratorium der mechanischen Eigenschaften disperser Systeme und Institut für experimentelle Medizin, Abteilung für Biophysik in Moskau. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1933) 657

S. S. Bhatnagar und **T. K. Lahiri,** Eine magnetische Untersuchung der Ein-Elektronenbindungen in Verbindungen vom Typ der Tellur-Dimethyl-Dihalogenide. (Eingegangen am 29. Mai 1933) 671

L. D. Mahajan, Flüssige Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. (Eingegangen am 22. Mai 1933) 676

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 21. August 1933.

K. Korth, Dispersionsmessungen an Kaliumbromid und Kaliumjodid im Ultraroten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1933) 677

D. Coster und **W. J. Thijssen,** Über die Anregung der Röntgenlinien zweiter Art. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1933) 686

Werner v. Koppenfels, Zur Behandlung des Starkeffektes nach den Methoden der Störungstheorie. (Eingegangen am 24. Juni 1933) 694

Alexander Nikuradse, Zur Deutung des Funkenentladungsmechanismus. (Aus dem Elektro-Physikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1933) 701

S. Kaya, Über die Remanenz von Eiseneinkristallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1933) 705

R. Fleischmann, Über den äußeren lichtelektrischen Effekt an Alkalihalogeniden. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1933) . . . 717

Joachim Kühne, Messungen im Rotationsspektrum des Wasserdampfes. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1933) 722

Seite

R. Schmid, Über die 3660 Å-Doppelbande des Kohlendioxydspektrums. (Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Budapest.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juni 1933) 732

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Positive Säule im Hittorfschen Dunkelraum. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1933) 740

Bengt Edlén, Termtabellen zu den Atomspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. (Eingegangen am 1. Juni 1933) 746

Karl Friedrich Luft, Über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Bromdampf und Jodchloriddampf. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1933) 767

Gregory Timoshenko, Die Lichtbogenwiederzündung als Durchschlag in stark ionisierten Gasen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1933) . . 783

A. H. Rosenthal, Über Versuche zur Erweiterung des Heliumspektrums durch Anregung beider Elektronen. (Eingegangen am 22. Juni 1933) 794

G. C. Wick, Über die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen. (Eingegangen am 23. Juni 1933) 799

Erik Carlsson, Über die Abhängigkeit des bei Verwendung von gebogenen Kristallen in der Röntgenspektroskopie entstehenden Fokussierungseffekts von dem Biegungsmechanismus der Kristalle. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1933) 801

Guido Beck, Energiesatz und Reversibilität der Elementarprozesse. (Eingegangen am 28. Juni 1933) 811

Autorenregister 814

Zur Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen.

Von **H. Hönl** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1933.)

Es wird die Kallmann-Markschе Dispersionsformel für Röntgenstrahlen im Sinne einer genaueren Berücksichtigung der Oszillatorenverteilung an der K-Kante verbessert und die neue Formel mit den Dispersionsmessungen von A. Larsson verglichen. Außerdem wird die Zahl der Dispersionselektronen der K- und L-Schale für einige Elemente berechnet. Die Ergebnisse sind in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Bekanntlich ist es möglich, die Dispersionserscheinungen von Licht und Röntgenstrahlen quantentheoretisch in strenger formaler Analogie zur klassischen Optik zu behandeln[1]). Von diesem Gesichtspunkt ausgehend haben H. Kallmann und H. Mark[2]) auf Grund klassischer Überlegungen eine Dispersionsformel für den anomalen Verlauf des Brechungsexponenten von Röntgenstrahlen in der Nähe einer Absorptionskante aufgestellt, welche die experimentellen Ergebnisse, insbesondere diejenigen von A. Larsson[3]) über die anomale Dispersion in der Nähe der K-Absorptionskante jedenfalls qualitativ richtig wiedergibt. Bei einer genaueren Diskussion der experimentellen Daten scheinen sich jedoch systematische Abweichungen von der Kallmann-Markschen Formel zu ergeben, welche wir unten (in § 4) noch ausführlicher diskutieren werden.

Andererseits haben Kallmann und Mark die Ableitung ihrer Formel auf zwei spezielle Voraussetzungen gestützt, welche nur einer ziemlich groben Annäherung an die wirklichen Verhältnisse entsprechen. Erstens nehmen die Autoren (im Anschluß an Kramers) an, daß die Verteilungsdichte der an eine Kantenfrequenz ν_k anschließenden Oszillatoren ein Gesetz von der Form

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\nu_j} = \begin{cases} \dfrac{C}{\nu_j^3} & \text{für } \nu \geqq \nu_k \\ 0 & \text{für } \nu < \nu_k \end{cases} \tag{1}$$

(ν_j Oszillatorenfrequenz) befolgt. Zweitens wird die Konstante C bei dieser Frequenzabhängigkeit so bestimmt, daß die Gesamtzahl der Oszillatoren

[1]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924; H. A. Kramers u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 710, 1927.

[2]) H. Kallmann u. H. Mark, Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927; Naturwissensch. **14**, 649, 1926.

[3]) A. Larsson, Experimentelle Untersuchungen über die Dispersion der Röntgenstrahlen. Dissertation Uppsala 1929.

pro Elektron des Atoms 1 wird, so daß also das vollständige Verteilungsgesetz lautet:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\nu_j} = \begin{cases} \frac{2\,\nu_k^2}{\nu_j^3} & \text{für } \nu \geqq \nu_k \\ 0 & \text{für } \nu < \nu_k. \end{cases} \tag{1a}$$

Diese Normierung der Oszillatorenstärken folgt jedoch nicht, wie man vermuten könnte, aus dem Thomas-Kuhnschen Summensatz[1]), da dieser nur verlangt, daß die Gesamtzahl der Oszillatoren für *alle* Übergänge eines Atoms in mögliche Anregungszustände gleich der Gesamtelektronenzahl Z ist. In der Tat muß z. B. die „Zahl der Dispersionselektronen" der K-Schale kleiner als 2 sein, da Übergänge eines Elektrons der K-Schale nach höheren besetzten Schalen wegen des Paulischen Prinzips ausgeschlossen sind.

Die erwähnten Voraussetzungen der Kallmann-Markschen Ableitung lassen sich indessen durch eine exaktere Berücksichtigung des Oszillatorenverteilungsgesetzes korrigieren bzw. schärfer präzisieren[2]). Wir führen im folgenden die hierzu erforderlichen Rechnungen unter Bezugnahme auf die Sugiurasche[3]) Berechnung der Oszillatorenstärken für wasserstoffähnliche Atome, jedoch unter geeigneter Berücksichtigung der Abschirmung und bei Vernachlässigung der natürlichen Linienbreite der Röntgenlinien für die K- und L-Kante durch, wobei sich, was die K-Kante betrifft, für welche eindeutige quantitative Meßergebnisse vorliegen, eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt.

§ 1. Ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung groß gegen die Atomdimensionen, so genügt es, für die Dispersion das durch die Strahlung induzierte *Dipol*moment der Atome zu betrachten[4]). Sei

$$E = \Re\,(E_0\, e^{2\pi i \nu t})$$

die elektrische Feldstärke einer linearpolarisierten Lichtwelle,

$$P = \Re\,(P_0\, e^{2\pi i \nu t})$$

---

[1]) W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925; L. H. Thomas u. F. Reiche, ebenda **34**, 510, 1925.

[2]) Kallmann und Mark weisen selbst auf die Möglichkeit einer Verbesserung ihrer Formel gemäß einer geeigneteren Dichteverteilung der Oszillatoren hin (Naturwissensch., l. c., Schlußbemerkung).

[3]) Y. Sugiura, Journ. de phys. et le Radium **8**, 113, 1927; s. auch M. Stobbe, Ann. d. Phys. **7**, 661, 1930.

[4]) Die höheren Multipolglieder des Atommoments sollen in einer nächstens erscheinenden Arbeit im Zusammenhang mit den Fragen des Atomfaktors diskutiert werden.

der Betrag des induzierten Dipolmoments, so steht der im allgemeinen komplexe Polarisationsfaktor

$$\alpha = \xi + i\eta = \frac{P_0}{E_0}. \tag{2}$$

mit dem komplexen Brechungsexponenten $n = n_0(1 + ik)$ (n_0 geometrischer Brechungsindex, k Absorptionsindex) in der Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \tag{3}$$

wenn N die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit bedeutet; also ist für Röntgenstrahlen, für welche n_0 und k sehr nahe gleich 1 sind, mit großer Annäherung

$$n_0 - 1 = 2\pi N\xi, \tag{3a}$$

$$k = 2\pi N\eta. \tag{3b}$$

Für einen klassischen harmonischen schwach gedämpften Oszillator der Ladung e, Masse m und Eigenfrequenz ν_1 ist

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\varkappa}, \tag{4}$$

wobei $\varkappa$ eine Dämpfungskonstante ist. In Analogie hierzu setzt die klassische Dispersionstheorie für ein Atom oder Molekül mit mehreren Eigenfrequenzen ν_j

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_j \frac{f_j}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\varkappa_j}. \tag{5}$$

Die Quantentheorie ergänzt diesen Ansatz nur insofern, als sie zu einer rationellen Bestimmung der „Oszillatorenstärken" f_j und Dämpfungskonstanten $\varkappa_j$ gelangt. Nach ihr ist insbesondere die Oszillatorenstärke f_j einer Spektrallinie, welche einem Übergang des Atoms aus einem Anfangszustand i in einen Anregungszustand k korrespondiert,

$$f_{ik} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \nu_{ik} \{|x_{ik}|^2 + |y_{ik}|^2 + |z_{ik}|^2\}, \tag{6}$$

wobei x_{ik}, y_{ik}, z_{ik} die Elemente der Koordinatenmatrizen $\sum_s (x^s, y^s, z^s)$ der Atomelektronen (Index s) und ν_{ik} die Frequenz des Übergangs bedeuten, mit der Bedingung (Thomas-Kuhnscher Summensatz, l. c.):

$$\sum_k f_{ik} = Z \tag{7}$$

für ein Atom mit Z Elektronen (dabei ist die Summe über alle Anregungszustände des Atoms zu erstrecken). f_{ik} ist positiv oder negativ, je nachdem

der Übergang einer Absorptions- oder Emissionsfrequenz entspricht[1]). Hierauf und auf dem Pauliprinzip beruht es, daß (7) gilt, ohne daß eine entsprechende Bedingung für die einzelnen Elektronenschalen des Atoms oder ihre Unterteilungen erfüllt wäre[2]). Ist wie im folgenden der Elektronenübergang durch die Änderung der Quantenzahlen nur *eines* Elektrons gekennzeichnet, so darf man in (6) mit hinreichender Annäherung statt $\sum(s)$ die Koordinaten dieses einen Elektrons einsetzen. Ferner lassen wir weiterhin den Beitrag des Atomkernes zur Dispersion als verschwindend klein außer acht.

1. K-Schale.

§ 2. Vernachlässigen wir die dynamische Wechselwirkung der Elektronen zunächst vollständig, so verhält sich ein Elektron der K-Schale eines Atoms wie ein im Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms gebundenes Elektron. Für diesen Fall hat Y. Sugiura (l. c.) die Berechnung der Koordinatenmatrizen und Oszillatorenstärken vollständig durchgeführt. Setzen wir ein „vollständig besetztes" freies Atom voraus, d. h. nehmen wir an, daß alle Übergänge eines Elektrons der K-Schale ($n = 1$) nach höheren Schalen ($n > 1$) wegen des Paulischen Prinzips ausgeschlossen sind und sehen wir von einem eventuellen Einfluß der Bindungskräfte des Atomgitters ab, so kommen für die Dispersion der K-Elektronen nur diejenigen Oszillatoren in Betracht, welche einem Übergang eines K-Elektrons in den Bereich kontinuierlicher Absorption zuzuordnen sind. Für diese Übergänge kann das Oszillatorenverteilungsgesetz nach Sugiura geschrieben werden:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z} = \frac{2^7}{3}\frac{g(z)}{z^4}, \tag{8}$$

$$g(z) = \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{z-1}}\operatorname{arctg}\sqrt{z-1}}}{1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{z-1}}}}, \tag{9}$$

wobei

$$z = 1 + \frac{E}{h\nu_0} = \frac{\nu_j}{\nu_0}, \quad z \geqq 1. \tag{10}$$

E die Energie des Atoms im angeregten Zustand, $h\nu_0$ die Ionisierungsarbeit und ν_j die dem Übergang entsprechende Absorptionsfrequenz bedeuten.

---

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.
[2]) R. de L. Kronig u. H. A. Kramers, ebenda **48**, 174, 1928.

Für die quantitative Durchführung der Rechnung ist das analytische Verhalten der Funktion $g(z)$ von Wichtigkeit. $g(z)$ besitzt an der Stelle $z = 1$ eine wesentliche Singularität. Da aber $\exp(-2\pi/\sqrt{z-1})$ mit gegen 1 abnehmendem z rascher wie jede positive Potenz von $z-1$ verschwindet, so erhält man für nicht zu große (positive) Werte von

$$\varepsilon = z - 1 = \frac{E}{h\nu_0} \tag{11}$$

trotzdem eine brauchbare Näherung, wenn man den Nenner in (9) gleich 1 setzt und den Zähler nach Potenzen von ε entwickelt:

$$g(z) = g(1+\varepsilon) = e^{-\frac{4}{\sqrt{\varepsilon}}\operatorname{arctg}\sqrt{\varepsilon}} = e^{-4}\left(1 + \frac{4}{3}\varepsilon + \frac{4}{45}\varepsilon^2 + \cdots\right). \tag{12}$$

Da das quadratische Glied in ε relativ klein ist, so wird man versuchsweise die Reihe (12) schon mit dem linearen Gliede abbrechen; wir approximieren also $g(z)$ durch

$$\bar{g}(z) = \frac{e^{-4}}{3}(4z - 1). \tag{13}$$

Daß diese Approximation in dem Bereich $1 \leqq z \leqq 4$ tatsächlich sehr gut ist, zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

z	1	1,25	1,5	2	3	4
$e^4 \cdot g(z)$	1,0	1,334	1,682	2,363	3,662	4,98
$e^4 \cdot \bar{g}(z)$	1,0	1,333	1,667	2,333	3,667	5,0

Für große Werte von z [$g(z)$ verhält sich nach (9) asymptotisch wie $\sqrt{z}/2\pi$] stellt also (13) keine brauchbare Näherung mehr dar; für etwa $z > 4$ ist aber $\mathrm{d}f/\mathrm{d}z$ wegen des Nenners z^4 schon so klein, daß der Beitrag dieser Oszillatoren zur Dispersion nicht mehr ins Gewicht fällt. In der Tat erhalten wir nach (8) und (13) für die Gesamtoszillatorenzahl des kontinuierlichen Absorptionsgebietes

$$\int_1^\infty \mathrm{d}f = \frac{2^7}{3}e^{-4}\int_1^\infty \left(\frac{4}{z^3} - \frac{1}{z^4}\right)\mathrm{d}z = \frac{2^7 \cdot 5}{27}e^{-4} = 0{,}434, \tag{14}$$

was mit dem durch graphische Integration gewonnenen Wert von Sugiura 0,436 bis auf wenige Promille übereinstimmt.

§ 3. Es handelt sich nunmehr darum, das im Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms gebundene Elektron in den Elektronenverband eines Atoms als K-Elektron einzubauen. Man kann dies dadurch be-

werkstelligen, daß man von einem statistischen Potentialfeld ausgeht (Hartreesche bzw. Thomas-Fermische Methode) und für dieses die Eigenlösungen der Schrödingerschen (bzw. Diracschen relativistischen, s. unten) Wellengleichung des Einelektronenproblems aufsucht. Wir wählen das Potential mit Bethe[1]) in der Form

$$V(r) = -\frac{(Z-s)e}{r} + V_0 + \cdots \tag{15}$$

Die Konstanten s und V_0 sind ein Maß für die „innere" und „äußere" Abschirmung des Kernfeldes. Für ein K-Elektron kann für s der aus der Hylleraasschen[2]) Heliumtheorie bekannte Wert $s = 5/16$ eingesetzt werden. V_0 bedeutet anschaulich das (mittlere) Potential der Elektronen am Orte der betreffenden Schale, also für die K-Elektronen praktisch das Potential an der Stelle des Kerns. Wir brauchen über V_0 keine speziellen theoretischen Annahmen zu machen, sondern können seinen Wert nachträglich aus der empirisch bekannten Ionisierungsspannung des betreffenden Atoms bestimmen. Der zu (15) gehörige tiefste Eigenwert der Schrödingergleichung ist

$$E_0 = -(Z-s)^2 Rh + eV_0 \tag{16}$$

(R Rydbergfrequenz); also ist die Ionisierungsspannung der K-Schale

$$I_K = h\nu_K = -E_0 = (Z-s)^2 Rh - eV_0 \tag{17}$$

oder, vgl. (10):

$$h\nu_K = h\nu_0 - eV_0. \tag{18}$$

Was die zu (15) gehörigen Eigenfunktionen anlangt, so ist die Eigenfunktion des Grundzustandes gegenüber derjenigen eines wasserstoffähnlichen Atoms mit der Kernladung $(Z-s)e$ durch den Ansatz (15) offenbar nicht verändert; dieser Ansatz wird aber sicher dann eine gute Näherung für ein K-Elektron darstellen, wenn die K-Schale nur über einen im Vergleich mit dem Atomvolumen kleinen Raum ausgedehnt ist. Anders steht es mit den Eigenfunktionen der im kontinuierlichen Energiebereich E liegenden Eigenfunktionen der Anregungszustände eines K-Elektrons. Diese verhalten sich im Bereiche der K-Schale so, wie die Eigenfunktionen eines sich im Coulombfeld der Kernladung $(Z-s)e$ bewegenden Elektrons mit

---

[1]) Vgl. für das Folgende H. Bethe, Geiger-Scheelsches Handbuch XXIV, im Erscheinen. Herrn Dr. Bethe sind wir für freundliche Überlassung des Manuskripts sowie für wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

[2]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **48**, 469, 1928.

der Energie $E - eV_0$, also für $E < eV_0$ wie die Eigenfunktionen der in *diskreten* Zuständen gebundenen Elektronen. Da es nun für die Berechnung der Matrixelemente nur auf das Verhalten der Eigenfunktionen im Überlagerungsgebiet, d. h. also für ein K-Elektron in der Gegend der K-Schale ankommt, so ergibt sich, daß ein Matrixelement, das einem Übergang eines K-Elektrons in einen angeregten Zustand mit der Energie E entspricht, nahezu dasselbe sein muß wie dasjenige für den Übergang eines im Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms mit der Kernladung $(Z - s)\,e$ gebundenen Elektrons in einen Anregungszustand mit der Energie $E - eV_0$. Dieser Umstand gestattet es, die Sugiuraschen Werte für die Oszillatorendichten wasserstoffähnlicher Atome, die sich gemäß (7) aus den Koordinatenmatrizen ableiten lassen, auch für Atome mit vielen Elektronen zu benutzen, wobei es nur darauf ankommt, die Oszillatorendichten den entsprechenden Energieintervallen in der angegebenen Weise zuzuordnen[1]).

Die Darstellung (8), (9) für die Oszillatorendichten wasserstoffähnlicher Atome gilt nur für $z \geqq 1$, $E \geqq 0$. Da aber Sugiura (l. c.) gezeigt hat, daß bei einer beliebig kleinen Verbreiterung der Spektrallinien sich $\mathrm{d}f/\mathrm{d}E$ an der Stelle des Übergangs von kontinuierlichem und diskretem Spektrum ($E = 0$) stetig verhält und eine stetige Ableitung besitzt, so werden wir annehmen dürfen, daß die Approximation (13) auch für Werte von $z < 1$ brauchbar ist, falls nur der Wert $z = 1$ nicht zu sehr unterschritten wird. Wir nehmen also an[2]), daß das aus (8) und (13) hervorgehende Verteilungsgesetz

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z} = \frac{2^7}{9}\, e^{-4}\left(\frac{4}{z^3} - \frac{1}{z^4}\right) \tag{19}$$

für alle Werte von z mit guter Annäherung erfüllt ist, für welche $E \geqq -eV_0$ ist, d. h. nach (10) und (17), für welche

$$z \geqq 1 - \frac{eV_0}{h\nu_0} = 1 - \delta_K, \tag{20}$$

$$\delta_K = \frac{(Z-s)^2 - I_K/Rh}{(Z-s)^2}. \tag{21}$$

---

[1]) Wegen der Normierung der abgeänderten Eigenfunktionen verweisen wir auf eine demnächst erscheinende Arbeit von H. Bethe. In dieser Arbeit wird (auf Grund des Wentzel-Kramers-Brillouinschen Verfahrens) der Nachweis erbracht werden, daß die nach dem angegebenen Übertragungsprinzip berechneten Oszillatorendichten von selbst der richtigen Normierung entsprechen.

[2]) Siehe die Schlußbemerkung.

Führen wir nunmehr an Stelle der „idealen" Kantenfrequenz ν_0 die wirkliche Kantenfrequenz ν_K ein und beachten, daß nach (18a)

$$\nu_K = \nu_0 (1 - \delta_K), \tag{22}$$

so können wir das Verteilungsgesetz (19) auch schreiben, vgl. (10):

$$\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\,\nu_j}\right)_K = \frac{2^7 e^{-4}}{9} \frac{1}{\nu_K} \left\{ \frac{4}{(1-\delta_K)^3} \left(\frac{\nu_K}{\nu_j}\right)^3 - \frac{1}{(1-\delta_K)^3} \left(\frac{\nu_K}{\nu_j}\right)^4 \right\}, \tag{23}$$

gültig für nicht zu große Werte von $\nu \geqq \nu_K$. Sowohl der Normierungsfaktor als auch das ν_j^{-4} proportionale Glied charakterisieren den Unterschied gegenüber der Kallmann-Markschen Annahme eines Gesetzes von der Form (1) bzw. (1a)[1]). Aus (23) ergibt sich als „Zahl der Dispersionselektronen der K-Schale":

$$n_K = 2 \int_{\nu_K}^{\infty} \left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\,\nu_j}\right)_K \mathrm{d}\,\nu_j = \frac{2^8 e^{-4}}{9} \left(\frac{2}{(1-\delta_K)^3} - \frac{1}{3(1-\delta_K)^3} \right). \tag{24}$$

Für die schwereren Elemente erhält man jedenfalls eine genauere Bestimmung von δ_K, wenn man V_0 aus (17) bzw. (18) unter Berücksichtigung der Relativitätsspinkorrektion berechnet (d. h. also, bei der Berechnung von $h\nu_0$ statt von der Schrödingerschen von der Diracschen relativistischen Wellengleichung ausgeht). Wir haben dann statt (21) gemäß der Sommerfeldschen Feinstrukturformel:

$$\delta_K = \frac{(Z-s)^2 + \frac{\alpha^2}{4}(Z-s)^4 + \cdots - I_K/Rh}{(Z-s)^2} \tag{21a}$$

($\alpha = 7{,}3 \cdot 10^{-3}$ Feinstrukturkonstante, $s = 5/16$). Die der relativistischen Korrektion entsprechende Änderung der Oszillatorenstärken müssen wir allerdings außer acht lassen.

Die Tabelle 2 enthält die aus (21) bzw. (21a) und (24) berechneten Werte von δ_K und n_K für einige Elemente. Die außerdem angegebenen Werte von I_K und eV_0 sind in Rydbergeinheiten Rh zu verstehen.

---

[1]) An der Kante selbst verhält sich $\mathrm{d}f/\mathrm{d}\,\nu_j$ nach (23) wie

$$\nu_j^{-\frac{8-12\delta_K}{3-4\delta_K}},$$

also für Fe (26), vgl. Tabelle 2, wie $\nu_j^{-2{,}53}$ für Mo (42) wie $\nu_j^{-2{,}56}$ für W (74) wie $\nu_j^{-2{,}59}$; der Abfall an der K-Kante ist also für alle Elemente nahezu derselbe. Vgl. hierzu auch J. Stobbe, l. c., sowie E. Jönssen, Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption. Dissertation, Uppsala, 1928.

Tabelle 2.

Element	I_K	$h\nu_0$	eV_0	δ_K	n_K
14 Si	136	188	52	0,276	1,53
20 Ca	297	390	93	0,240	1,41
24 Cr	442	564	122	0,218	1,34
26 Fe	524	666	142	0,215	1,33
30 Zn	712	892	180	0,205	1,31
42 Mo	1473	1790	317	0,182	1,24
60 Nd	3215	3765	550	0,154	1,17
74 W	5114	5890	776	0,143	1,15
92 U	8480	9580	1100	0,131	1,12

Experimentell ist der Wert von n_K für Eisen von Prins[1]) durch die Messung des Totalreflexionswinkels von Röntgenstrahlen an einem Stahlspiegel zu 1,3 bestimmt worden, in guter Übereinstimmung mit unserem theoretischen Wert 1,33. Ferner findet Larsson[2]) aus seinen Messungen der anomalen Dispersion von Kalkspat und Quarz für n_K von Ca und Si etwa 1,5 (theoretisch 1,41 bzw. 1,53).

§ 4. Aus dem Verteilungsgesetz (23) läßt sich nunmehr nach (2) und (5) der Beitrag der K-Schale α_k zur atomaren Polarisierbarkeit α ableiten; es wird

$$\alpha_K = \xi_K + i\eta_K = 2\frac{e^2}{4\pi^2 m}\int_{\nu_K}^{\infty}\frac{1}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\varkappa_j}\left(\frac{df}{d\nu_j}\right)_K d\nu_j. \qquad (25)$$

Beschränken wir uns auf den Grenzfall verschwindender Dämpfung der Oszillatoren, d. h. gehen wir in (25) zum Limes $\varkappa_j = 0$ über (Vernachlässigung der natürlichen Linienbreite), so rückt der in der Nähe von $\nu_j = \nu$ gelegene Pol des Integranden aus der negativ-imaginären ν_j-Halbebene in den Punkt $\nu_j = \nu$ auf der reellen Achse, und wir müssen, um einen stetigen Anschluß an den Fall schwach gedämpfter Oszillatoren zu erhalten, für $\nu > \nu_k$ mit dem Integrationsweg in die positiv-imaginäre Halbebene ausweichen. Somit wird

$$\xi_K = 2\frac{e^2}{4\pi^2 m}\int_{\nu_K}^{\infty}\frac{1}{\nu_j^2 - \nu^2}\left(\frac{df}{d\nu_j}\right)_K d\nu_j, \qquad (26a)$$

$$\left.\begin{aligned} i\eta_K &= -i\pi\cdot 2\frac{e^2}{4\pi^2 m}\frac{\left(\frac{df}{d\nu_j}\right)_{K,\,\nu_j=\nu}}{2\nu} \text{ für } \nu \geqq \nu_K, \\ &= 0 \text{ für } \nu < \nu_K, \end{aligned}\right\} \qquad (26b)$$

[1]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928.
[2]) l. c.; vgl. den folgenden § 4.

wobei für $\nu > \nu_K$ unter dem Integral (26a) der Cauchysche Hauptwert zu verstehen ist. Daß α_K auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante auch bei verschwindender natürlicher Linienbreite komplex ist und daher die Phase des Dipolmoments des Atoms gegen die einfallende Lichtwelle verschoben ist, wird physikalisch verständlich, wenn man bedenkt, daß in diesem Falle mit der Streuung von Strahlung notwendig zugleich eine Absorption infolge des Photoeffektes gekoppelt ist („wahre Quantenabsorption"). Die Ausführung der Integration ergibt:

$$\xi_K = -\frac{e^2}{4\pi^2 m \nu^2}\cdot\frac{2^7 \exp(-4)}{9}\left\{\frac{4}{(1-\delta_K)^2}\left(1 + x^2 \lg\left|1 - \frac{1}{x^2}\right|\right)\right.$$
$$\left. - \frac{1}{(1-\delta_K)^3}\left(\frac{2}{3} + 2x^2 + x^3 \lg\left|\frac{1-x}{1+x}\right|\right)\right\}, \qquad (27\,a)$$

$$i\eta_K = -i\frac{e^2}{4\pi^2 m \nu^2}\frac{2^7 \pi \cdot \exp(-4)}{9}\left\{\frac{4x^2}{(1-\delta_K)^2} - \frac{x^3}{(1-\delta_K)^3}\right\} \text{ für } x \leqq 1, \qquad (27\,b)$$
$$= 0 \text{ für } x > 1,$$

wobei

$$x = \frac{\nu_K}{\nu} = \frac{\lambda}{\lambda_K} \qquad (27\,c)$$

gesetzt worden ist.

Der *Brechungsindex* n_0 für Röntgenstrahlen ergibt sich nunmehr aus (27a) in Verbindung mit (3a), der *Absorptionsindex* k aus (27b) und (3b).

Die natürliche Breite der Röntgenlinien, die wir in den Formeln (27) nicht berücksichtigt haben, spielt nur in unmittelbarer Nähe von der Kante eine Rolle[1]), und ist für die folgende Diskussion der experimentellen Resultate ohne Bedeutung.

Fig. 1 zeigt den Verlauf der Dispersion in der Nähe der K-Kante für Ca und Si im Vergleich mit der Kallmann-Markschen Kurve. Die eingetragenen Meßpunkte entsprechen den sorgfältigen experimentellen Bestimmungen des Brechungsexponenten von Kalkspat (Spiegelungsmethode) und Quarz (Prismenmethode) durch A. Larsson[2]). Die Meß-

---

[1]) J. A. Prins, l. c.

[2]) A. Larsson, l. c. Die in Fig. 1 eingezeichneten Meßpunkte sind der Fig. 42 der Larssonschen Arbeit entnommen. Die δ/λ^2-Werte von Larsson ($\delta = 1 - n_0$) haben wir auf Elektronenzahlen umgerechnet. Drei Meßpunkte (Ca) in unmittelbarer Nähe der Kante, bei welchen sich der Einfluß der natürlichen Linienbreite bemerkbar machen würde, sind in unserer Fig. 2 nicht mehr zu sehen.

punkte schließen sich den theoretischen Kurven so gut an, als es bei der Streuung der Meßergebnisse untereinander erwartet werden kann und liegen auf der kurzwelligen Seite der Kante (mit einer Ausnahme) durchweg unterhalb, auf der langwelligen Seite durchweg oberhalb der Kallmann-Markschen Kurve (der qualitative Verlauf der Kurven auf der langwelligen Seite beruht übrigens im wesentlichen auf der exakteren Bestimmung der Zahl der Dispersionselektronen). Insbesondere ist die Lage der Si-Punkte, die unter sich eine geringere Streuung aufweisen, in befriedigender Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung. Qualitativ ähnliche Verhältnisse wie Larsson findet H. Kiessig[1]) an der K-Kante von Ni (Totalreflexion von Röntgenstrahlen an Nickelspiegel).

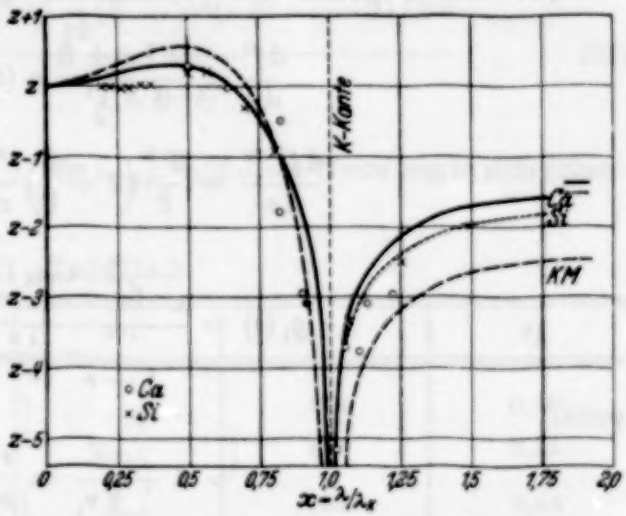


Fig. 1. Verlauf der Dispersionskurve an der K-Kante. —— Theoretische Kurve für Ca, ---- theoretische Kurve für Si (auf der kurzwelligen Seite der Kante fällt die Si-Kurve mit der Ca-Kurve praktisch zusammen), – – – Kallmann-Markscbe Kurve. Die Lagen der Kanten von Ca und Si sind aufeinander reduziert eingezeichnet: Abszisse jeweils $\lambda/\lambda_{\text{Kante}}$. Ordinate: $\left(\frac{1-n_0}{\lambda^2}\right)\cdot\frac{2\pi m c^2}{N e^2}$. Die Meßpunkte (× und ○) nach A. Larsson.

Eine zweite Möglichkeit, die Formeln (27) zu prüfen, besteht in der Messung von Streuintensitäten an Kristallinterferenzen. Die Meßergebnisse von Glocker und Schäfer[2]) an der K-Kante von Eisen und Chrom, von Bradley und Hope[3]) an Eisen sowie von Rusterholz[4]) an Kupfer sind jedenfalls in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie. Da aber in quantitativer Hinsicht die Messungen von Streuintensitäten den Dis-

[1]) H. Kiessig, Ann. d. Phys. **10**, 715, 1931.

[2]) R. Glocker u. K. Schäfer, ZS. f. Phys. **73**, 289, 1931. Die von Glocker und Schäfer in dieser Arbeit angegebenen ΔF-Werte für Eisen sind auf der kurzwelligen Seite der K-Kante viel zu groß, schließen sich aber nach neueren Messungen der theoretischen Dispersionskurve gut an (vgl. eine demnächst in ZS. f. Phys. erscheinende Arbeit von Glocker und Schäfer).

[3]) J. A. Bradley u. R. A. H. Hope, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 272, 1932.

[4]) A. Rusterholz, ZS. f. Phys. **82**, 538, 1933. Die nur auf der langwelligen Seite ausgeführten Messungen entsprechen etwa $n_K = 1{,}3$, in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ($Z = 29$, vgl. Tabelle 2).

persionsmessungen von Larsson an Genauigkeit bei weitem nachstehen und wir an anderer Stelle auf die Streustrahlung zu sprechen kommen werden, wollen wir auf eine Diskussion dieser Meßergebnisse im einzelnen hier nicht eingehen.

II. *L*-Schale.

§ 5. Aus Sugiura (l. c.) entnehmen wir:

$$\frac{\mathrm{d}f^{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}z} = \frac{2^{10}}{3}\,\frac{z+3}{z^5}\,g_1(z), \tag{28a}$$

$$\frac{\mathrm{d}f^{\mathrm{II\,III}}}{\mathrm{d}z} = \frac{2^{10}}{3}\left(z+\frac{8}{3}\right)\frac{1}{z^6}\,g_1(z), \tag{28b}$$

$$g_1(z) = \frac{e^{-\frac{8}{\sqrt{z-1}}\operatorname{arctg}\sqrt{z-1}}}{1-e^{-\frac{4\pi}{\sqrt{z-1}}}}, \tag{29}$$

wobei

$$z = 1+\frac{E}{h\nu_1} = \frac{\nu_j}{\nu_1} \tag{30}$$

und ν_1 die „ideale" Kantenfrequenz eines L-Niveaus bedeutet. Die Indizes I und II, III beziehen sich auf die Unterteilungen der L-Schale, entsprechen also 2 s- bzw. 2 p-Zuständen der Elektronen. Die Angaben (28a) und (28b) sind ferner pro Elektron der L-Schale gemeint.

Setzt man analog zu (12) den Nenner in $g_1(z)$ gleich 1 und entwickelt den Zähler in eine Potenzreihe nach $\varepsilon = z-1$:

$$g_1(z) = g_1(1+\varepsilon) = e^{-\frac{8}{\sqrt{\varepsilon}}\operatorname{arctg}\sqrt{\varepsilon}} = e^{-8}\left(1+\frac{8}{3}\varepsilon+\frac{88}{45}\varepsilon^2+\cdots\right), \tag{31}$$

so zeigt es sich, daß das in ε quadratische Glied hierbei (wegen des etwa 20mal größeren Koeffizienten) einen viel größeren Beitrag liefert als in der entsprechenden Entwicklung (12); die Nachrechnung der Sugiuraschen Werte für die Gesamtoszillatorenstärken (ohne Abschirmung) führt daher (und zwar auch unter Beibehaltung des quadratischen Gliedes in (31), das für große Werte von z eine schlechte Approximation ergibt), zu keiner guten Übereinstimmung (Fehler etwa 10%). Wir beschränken uns somit bei der L-Schale nur auf die Angabe der Zahl der Dispersionselektronen, wobei wir der Berechnung im Abschirmungsfalle die gegen (29) vereinfachte Formel (31) zugrunde legen.

Die Gesamtoszillatorenstärke ist

$$\int_{1-\delta_L}^{\infty} \mathrm{d}f = \int_{1-\delta_L}^{1} \mathrm{d}f + \int_{1}^{\infty} \mathrm{d}f. \tag{32}$$

δ_L entnehmen wir den zu (16) und (20) analogen Gleichungen, wobei wir wieder die Relativitätsspinkorrektion berücksichtigen:

$$\delta_L = \frac{\frac{1}{4}(Z-s)^2 + \frac{\alpha^2}{16}(Z-s)^4\gamma + \cdots - I_L/Rh}{\frac{1}{4}(Z-s)^2} \tag{33}$$

($\gamma = {}^5/_4$ für L_I und L_II, $\gamma = {}^1/_4$ für L_III). Auf diese Weise ergibt sich (Energien in Rydbergeinheiten):

Tabelle 3.

Element	I_0	$h\nu_1$	eV_0	δ_L
40 Zr	I 187	341	154	0,46
	II 170			
	III 164	335	171	0,51
46 Pd	I 267	466	199	0,44
	II 246			
	III 234	455	220	0,49
60 Nd	I 526	853	227	0,41
	II 495			
	III 458	810	352	0,44
74 W	I 893	1359	466	0,38
	II 851			
	III 752	1264	510	0,41
92 U	I 1604	2270	666	0,35
	II 1543			
	III 1264	2014	740	0,38

Für die Abschirmungsdubletts (I, II) ist $h\nu_1$ naturgemäß dasselbe. Die Übereinstimmung der Konstante der äußeren Abschirmung V_0 für die Niveaus der relativistischen Dubletts (II, III) ist physikalisch eine Folge des gleichen Bahntypus $2p$ und ergibt sich rechnerisch aus I_0 und $h\nu_1$ bei Einsetzen des empirisch geforderten Wertes $s = 3{,}5$ in (33)[1]) (kleine Abweichungen haben wir ausgeglichen). Den gleichen Wert für s haben wir der Berechnung von V_0 und δ_L bei den Niveaus I zugrunde gelegt ($2s$-Typus).

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau, 5. Auflage. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, Akt.-Ges., 1931.

Wie man aus Tabelle 3 ersieht, sind die Werte von δ_L recht erheblich. Bei der erforderlichen Extrapolation der Oszillatorendichten für $z < 1$, $\varepsilon < 0$ erscheint es daher angebracht, für $g_1(z)$ den vollständigen Ausdruck (31) zu benutzen und auf die Reihenentwicklung zu verzichten. In (32) können wir nun für das von 0 bis ∞ zu erstreckende Integral den Sugiuraschen (nach Bethe korrigierten[1]) Zahlenwert einsetzen; in dem ersten Integral in (32) beseitigt die Einführung von $u = -\varepsilon$ die in $g_1(z)$ im Exponenten auftretenden imaginären Wurzeln. Damit geht $g_1(z)$ in

$$g_1(1-u) = e^{-\frac{8}{\sqrt{u}}\,\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Tg}\,\sqrt{u}} \tag{34}$$

über und wir erhalten

$$n_{2s} = \frac{2^{10}}{3}\int_0^{\delta_L} \frac{4-u}{(1-u)^5}\, g_1(1-u)\,\mathrm{d}u + 0{,}362, \tag{35a}$$

$$n_{2p} = \frac{2^{10}}{3}\int_0^{\delta_L} \left(\frac{11}{8}-u\right)\frac{1}{(1-u)^6}\, g_1(1-u)\,\mathrm{d}u + 0{,}196. \tag{35b}$$

Die Integrale in (35) können numerisch berechnet werden. Das Ergebnis ist:

Tabelle 4.

Element	40 Zr	46 Pd	60 Nd	74 W	92 U
n_{2s}	0,764	0,748	0,710	0,673	0,638
n_{2p}	0,857	0,784	0,655	0,591	0,536
$2\,n_{2s}$	1,53	1,50	1,42	1,35	1,28
$6\,n_{2p}$	5,14	4,70	3,93	3,55	3,22
$\sum n_L$	6,67	6,20	5,35	4,90	4,50

Tabelle 4 zeigt, daß die Gesamtzahl der Dispersionselektronen der L-Schale $\sum n_L$ für die betrachteten Elemente stets bedeutend unterhalb des Normalwertes 8 liegt. Mit abnehmendem Z nimmt die Zahl der Dispersionselektronen zu, und zwar für die 2 p-Elektronen rascher als für die 2 s-Elektronen, so daß etwa von $Z = 50$ an der Beitrag der 2 p-Elektronen verhältnismäßig größer ist als der der 2 s-Elektronen (s. Fig. 2).

Der (auch durch Dispersionsmessungen experimentell bestätigte) Thomas-Kuhnsche Summensatz (7) würde ein Probe auf unsere Rechnungen liefern, falls wir die Zahl der Dispersionselektronen für alle Schalen

[1]) Geiger-Scheelsches Handbuch XXIV, l. c.

und ihre Unterteilungen angeben könnten. Statt dessen können wir den Smmensatz nur heranziehen, um die Zuverlässigkeit unserer Approximation der Oszillatorendichten über die ideale Grenze hinaus zu prüfen. Der Thomas-Kuhnsche Satz verlangt z. B. für Ne 10:

$$\sum n = 2\,n_{1s} + 2\,n_{2s} + 6\,n_{2p} = 10.$$

Ne liegt (jedenfalls für die Elektronen der L-Schale) sicher weit außerhalb des Gültigkeitsbereiches unserer Approximation. Wir müssen aber fordern, daß sich unsere Zahlen nach kleineren Werten von Z so extrapolieren lassen, daß z. B. für Ne der Forderung des Summensatzes Genüge geleistet wird. In Fig. 2 haben wir die mutmaßliche Extrapolation der Kurven für n_{1s}, n_{2s} und n_{2p} punktiert eingezeichnet, so daß der Summensatz für die K- und L-Elektronen bei $Z = 10$ erfüllt wird. Für alle schwereren Elemente, für welche $\sum n_K + \sum n_L < 10$ ist, muß der Fehlbetrag der Summe gegen 10 durch einen entsprechend großen (teilweise übernormalen) Beitrag der M-, N-Elektronen gedeckt werden. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß eine Korrektion der berechneten Werte zugunsten von kleineren Beträgen hauptsächlich für die $2\,p$-Elektronen der leichteren Elemente in Frage kommt, was bei der Art unserer Approximation durchaus verständlich ist.

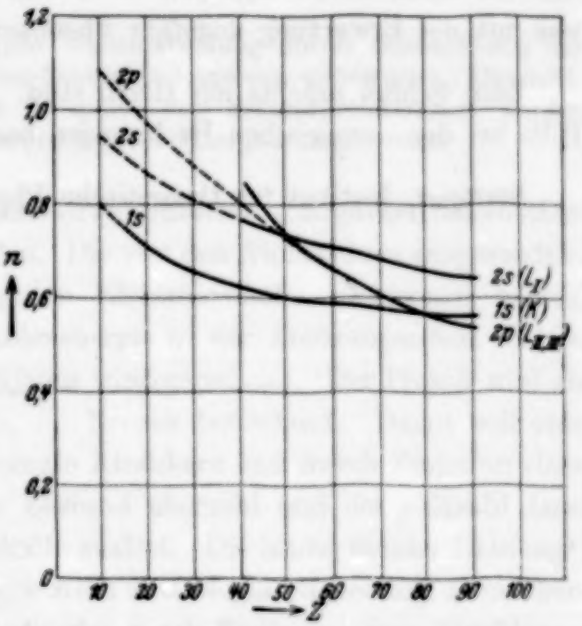


Fig. 2. „Zahl" der Dispersionselektronen n_{1s}, n_{2s} und n_{2p} der K-, L_I- und $L_{II,III}$-Schale, bezogen auf 1 Elektron der Schale. Ausgezogene Linie: berechnet; punktierte Linie: extrapoliert.

Eine experimentelle Untersuchung des Verlaufs der Dispersionskurve zu beiden Seiten der L-Kante, an welcher wir unsere Resultate quantitativ prüfen könnten, dürfte gegenwärtig noch nicht vorliegen. Dagegen haben Glocker und Schäfer (l. c.) sowie Rusterholz[1]) die absolute Streuintensität für einen Punkt auf der langwelligen Seite der L-Kante von

[1]) A. Rusterholz, ZS. f. Phys. **63**, 1, 1930; **65**, 226, 1930; Helv. Phys. Acta **4**, 68, 1931.

Wolfram (74) und Gold (79) an einigen Interferenzen gemessen. Die Streuintensität ergibt sich um etwa zehn Elektronen (extrapolatorisch für Streuwinkel Null!) kleiner als der Normalwert Z, so daß auf die L-Schale ungefähr neun Elektronen entfallen (vgl. Tabelle 2). Es ist aber zu beachten, daß bei der benutzten Wellenlänge der Primärstrahlung (Kupferstrahlung, $\lambda = 1{,}54$ Å) der langwellige Grenzwert der Streuintensität für große Entfernung von der Kante noch keineswegs erreicht ist. Da der Abfall der Oszillatorendichte an der nähergelegenen L_{III}-Kante etwa wie ν_j^{-3} erfolgt, so ergeben sich z. B. bei Wolfram für großen Abstand von der Kante etwa fünf bis sechs Elektronen (bei Gold eine etwas höhere Elektronenzahl), was mit der Erwartung ungefähr übereinstimmt.

Zum Schluß möchte ich Herrn stud. K. Seiler (Stuttgart) für seine Hilfe bei den numerischen Rechnungen herzlich danken.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik, im April 1933.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über eine Untersuchung der vom RaD emittierten Wellenstrahlung nach der Wilsonmethode.

Von **G. Frhr. v. Droste zu Vischering** in Berlin-Dahlem.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1933.)

Es wird die vom RaD ausgehende Wellenstrahlung durch Beobachtung der in einer Wilsonkammer ausgelösten Sekundärelektronen untersucht. Die mittleren Reichweiten verschiedener Gruppen der Sekundärelektronen werden bestimmt und den entsprechenden Energien zugeordnet.

Die β-Strahlspektren der radioaktiven Substanzen entstehen bekanntlich durch Photoeffekte der γ-Strahlen. Die von den Atomkernen ausgesandten γ-Strahlen werfen aus der eigenen Elektronenhülle Elektronen heraus, wobei die ursprüngliche γ-Strahlenenergie in der Ablösungsarbeit und in der kinetischen Energie des Elektrons wiedererscheint. Der Prozeß wird als „innere Absorption" im K-, L-, ... Niveau bezeichnet. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß der angeregte Atomkern erst durch Emission eines γ-Strahles in den unangeregten Zustand übergeht und der γ-Strahl dann Photoeffekte in der Elektronenhülle auslöst. Die heute übliche Deutung[1]) ist vielmehr die, daß der angeregte Kern zwei Möglichkeiten hat, seine überschüssige Energie abzugeben, entweder durch Emission eines Strahlungsquants oder durch Herauswerfen eines schnell bewegten Elektrons. Die Energiebilanz für diesen Vorgang ist natürlich dieselbe wie beim wahren Photoeffekt. Die Wahrscheinlichkeit für jeden dieser Prozesse läßt sich bestimmen, wenn man die Zahl der austretenden Quanten und die Zahl der ausgelösten schnellen Elektronen messen kann. Im Gebiet kurzwelliger γ-Strahlen sind solche Messungen von Ellis und Mitarbeitern[2]) auf photographischem Wege durchgeführt worden, und haben unter anderem ergeben, daß keine einfache Beziehung für die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit der inneren Absorption von der Wellenlänge zu bestehen scheint.

---

[1]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **10**, 275, 1922; S. Rosseland, ebenda **14**, 173, 1923; L. Meitner, ebenda **17**, 54, 1923.

[2]) C. D. Ellis u. H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 60, 165, 1924; C. D. Ellis u. G. H. Aston, ebenda **129**, 180, 1930; C. D. Ellis, ebenda **138**, 318, 1932.

Besonders durchsichtig in dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse beim Ra D[1]), einem Bleiisotop, welches nur eine einzige monochromatische γ-Linie von der Wellenlänge $\lambda = 261$ X-E. (entsprechend einer Energie von 47,200 ekV) aussendet und nach nachstehendem Schema sich umwandelt:

$$\text{Ra D} \xrightarrow{\beta} \text{Ra E} \xrightarrow{\beta} \text{Po} \xrightarrow{\alpha} \text{Pb}.$$

Das außer der primären weichen β-Strahlung vorhandene sekundäre β-Strahlspektrum des Ra D besteht aus fünf Gruppen, welche bzw. aus dem L_1-, L_2-, L_3-, M_1- und N_1-Niveau stammen. Das aus dem Ra D gebildete Folgeprodukt Ra E sendet außer einem kontinuierlichen β-Strahlspektrum zwei Gruppen von Wellenstrahlung[2]) aus. Die Wellenlänge der weicheren Komponente liegt bei etwa 157 X-E., sie stellt die durch den Zerfall angeregte K-Strahlung des Folgeproduktes Polonium dar. Die härtere Komponente (etwa 50 X-E.) besitzt eine sehr kleine Intensität.

Der Umstand, daß beim Ra D nur *eine* γ-Linie vorhanden ist, erleichtert sehr die Bestimmung der Zahl der emittierten γ-Quanten und der sekundären Elektronen. Es wurden daher solche Messungen auch mehrfach durchgeführt. Man kann einmal die Intensität der γ-Strahlung direkt messen, daraus die Zahl der γ-Quanten bestimmen und sie mit der Zahl der pro Sekunde zerfallenden Atome vergleichen, welche man aus der Zahl der α-Teilchen erhält, die das mit Ra D im Gleichgewicht stehende Po aussendet. Andererseits kann man die vom Ra D ausgesandten sekundären β-Strahlen, deren jedem ein im eigenen Atom absorbiertes γ-Quant entspricht, direkt zählen. Beide Zahlen zusammen ergeben die Zahl der insgesamt emittierten Strahlen. Man fand, daß jeder zerfallende Ra D-Atomkern auch die der γ-Linie entsprechende Anregung aufweist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Größe der inneren Absorption auf anderem Wege bestimmt. Das Prinzip der Methode beruht auf folgenden Tatsachen: Die Auslösung von Elektronen, z. B. aus den L-Niveaus, bedeutet zugleich die Anregung der charakteristischen L-Strahlung, und die Intensität dieser Strahlung muß von der Anregungswahrscheinlichkeit, also von der Zahl der herausgeworfenen L-Elektronen abhängen. Man kann nun die Intensität dieser Wellenstrahlung bestimmen, z. B. aus der Anzahl der von ihr bei der Absorption in Luft ausgelösten Elektronen, da der Absorptionskoeffizient für Luft bekannt ist. Auf dieselbe Weise kann man die Intensität der vom Ra D ausgesandten γ-Quanten erhalten. Durch Vergleich beider Werte bekommt man die Wahrscheinlichkeit, daß ein

[1]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922.
[2]) S. Bramson, ebenda **66**, 721, 1930.

angeregter RaD-Kern entweder durch Auslösen eines L-Elektrons oder durch Emission eines γ-Strahles in den unangeregten Zustand übergeht.

Die in Luft ausgelösten Elektronen kann man in einer Wilsonschen Nebelkammer sichtbar machen, photographieren und auszählen. Man muß, wie bekannt, unter diesen Elektronenstrahlen zwei Typen unterscheiden nach zwei verschiedenen Prozessen ihrer Entstehung. Einmal kann ein Lichtquant seine ganze Energie $h\nu$ auf ein Elektron übertragen, an dem sie in Form kinetischer Energie + Ablösungsarbeit erscheint: Die sogenannte wahre Absorption (Photoeffekt). Der andere Prozeß besteht darin, daß ein Lichtquant, welches von einem (nahezu freien) Elektron gestreut wird, letzterem einen Rückstoß erteilt: Die Comptonstreuung. Alle sekundären β-Strahlen, die einem Photoprozeß ihre Entstehung verdanken, haben daher nahezu die gleiche Energie, wenn die Ablösungsarbeit klein gegen $h\nu$ ist. Die meisten Elektronen werden in der Richtung des elektrischen Vektors der einfallenden Wellenstrahlung ausgelöst, d. h. bei unpolarisierter Strahlung in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung. Über diese Richtungsverteilung liegen eingehende Untersuchungen vor, gewonnen durch Beobachtung der von Röntgenstrahlen beim Durchgang durch die Wilsonkammer in Gasen ausgelösten Sekundärelektronen. Im Gegensatz zu den Photoelektronen unterscheiden sich die Rückstoßelektronen durch die Beziehung zwischen Energie und Rückstoßwinkel. Dieser Unterschied liefert zugleich die Möglichkeit der Trennung beider Vorgänge. Da einer bestimmten Anfangsenergie des Sekundärelektrons eine bestimmte mittlere wahre, d. h. längs der Bahn gemessene Reichweite entspricht, bietet die Ausmessung der von den Photoelektronen in der Wilsonkammer erzeugten Nebelspuren ein bequemes Mittel zur Bestimmung der Energie und damit auch der Wellenlänge der absorbierten Wellenstrahlung. Durch das Auszählen der Bahnspuren bei Kenntnis des Absorptionskoeffizienten für Strahlung der betreffenden Wellenlänge in dem verwandten Gas kann man die Anzahl der einfallenden Wellenquanten in einem bestimmten Zeitbruchteil bestimmen. Dieser ist bedingt durch die „wirksame Zeitdauer", während der sich die Nebelspuren in der durch die adiabatische Abkühlung übersättigten Atmosphäre ausbilden. Um daher die absolute Intensität bestimmen zu können, müßte man diese wirksame Ausbildungszeit kennen. Da sie von den äußeren Versuchsbedingungen, vor allem dem Weg, den der Kolben bei der Expansion zurücklegt, abhängt, ist eine genaue Bestimmung nicht möglich. Für die vorliegende Untersuchung war dies jedoch ohne Einfluß, da es nur darauf ankam, die relativen Intensitäten zweier verschiedener, aber gleichzeitig vorhandener Wellenstrahlungen zu bestimmen.

Versuchsanordnung. Zur Ausführung der Versuche diente die von J. Petrová[1]) beschriebene Wilsonapparatur. Vorversuche ergaben die Notwendigkeit, mit einem scharf ausgeblendeten Strahlenbüschel zu arbeiten. Anderenfalls wurden nämlich die meisten Elektronenstrahlen nicht im Füllgas der Nebelkammer, sondern an deren Wänden ausgelöst, so daß eine genaue Auszählung unmöglich war. Fig. 1 zeigt die endgültige Versuchsanordnung. Die Nebelkammer war wie üblich gebaut: Der 35 mm hohe und etwa 2 bis 3 mm dicke Glasring *r* war in die 5 mm tiefe Nut eines 18 mm hohen Messingflansches *f* eingelassen. Auf den Glasring war eine etwa 1 cm überstehende, 10 mm dicke Spiegelglasplatte *s* aufgekittet. Zwischen dieser und dem Glasring befand sich ein nach innen etwas vorstehender Ring aus dünnem Kupferblech, zur Zuführung der Spannung. Es wurden etwa 20 bis 40 Volt/cm angelegt. Kurz vor Beendigung der Expansion wurde das Feld automatisch abgeschaltet und gleichzeitig Kupferring und geerdete übrige Apparatur kurz geschlossen. Die Endlage war infolge des Aufschlagens des Kolbens auf eine Filzplatte immer die gleiche, die Anfangsstellung war durch einen verstellbaren Anschlag gegeben. Die Kolbenhöhe konnte zur Kontrolle durch Beobachten der Marke *m* mit einem Fernrohr gemessen werden.

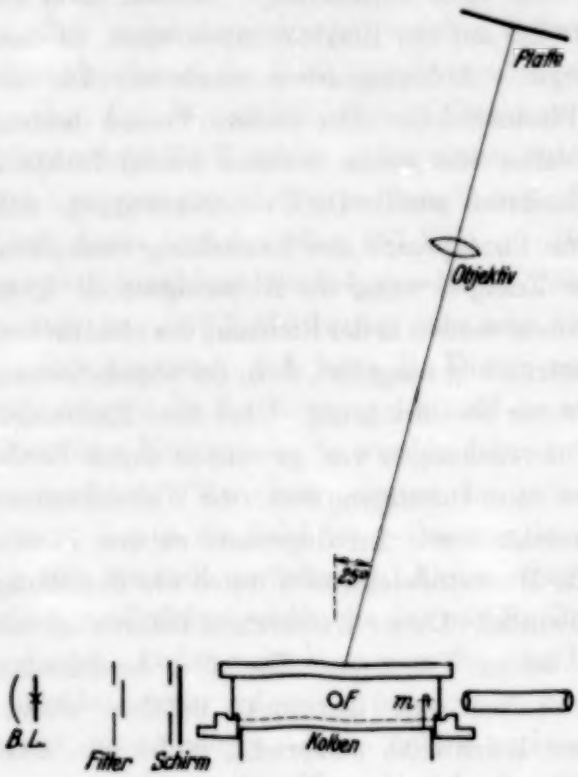


Fig. 1.

In den Glasring waren an zwei nicht genau gegenüberliegenden Stellen kreisförmige Öffnungen gebohrt. In die eine von 1 cm Durchmesser war mittels einer Messinghülse ein Glashahn eingekittet, der mit Pumpe und Manometer verbunden werden konnte. Auf die andere Bohrung von 15 mm Durchmesser war ein Teil des Blendensystems gekittet, der Verschluß

[1]) J. Petrová, ZS. f. Phys. **55**, 621, 1929.

erfolgte durch eine Glimmerfolie F von etwa 25 μ Dicke. Die genaue Lage von Präparat und Blenden zeigt Fig. 2. Als Träger der ganzen Anordnung diente eine rechteckige, etwa 10 cm lange Messingplatte p, die einerseits auf dem Messingflansch der Nebelkammer, andererseits auf einem mit der übrigen Apparatur fest verbundenen Messingtischchen ruhte. Die Befestigung erfolgte mittels versenkter Schrauben, so daß auch nach gelegentlichem Abheben der Nebelkammer die ursprüngliche Lage des Systems genau wieder hergestellt werden konnte. Das Ra D-Präparat P befand sich in einem Gläschen aus Jenaer Glas von 15 mm Durchmesser, dessen Boden sich stark verjüngte, so daß die endgültige Bodenfläche < 20 mm² war.

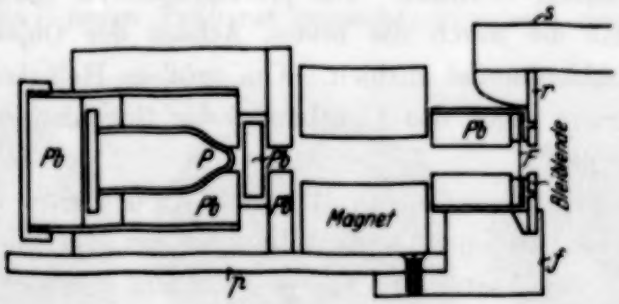


Fig. 2.

Die Glasdicke war möglichst gleichmäßig und betrug etwa 1 mm. Beim Eindampfen wurde darauf geachtet, daß sich möglichst wenig Substanz an den Glaswänden absetzte. Das Ra D war denn auch gleichmäßig über den Boden des Gläschens verteilt. Letzteres wurde horizontal in einen Bleiblock von etwa 5 cm Höhe und Breite eingebaut. Zwischen zwei Blendenöffnungen von 5 mm Durchmesser bewegte sich ein Bleischieber von 2 mm Dicke, welcher durch einen Magneten betätigt wurde. Die Freigabe im geeigneten Augenblick erfolgte durch einen über die Kolbenstange mit der Kolbenbewegung gekoppelten Kontakt. Die Schließung fand 2 bis 3 mm vor Beendigung des Kolbenweges statt, doch erfolgte die Freigabe des Präparates sicher nicht vor Beendigung der Expansion, wie besonders festgestellt wurde. Die vom Präparat ausgehenden β-Strahlen wurden durch das Feld eines hufeisenförmigen Elektromagneten von der Nebelkammer ferngehalten. Hinter dem Magneten stand eine Bleiblende von 6 mm Durchmesser und 15 mm Länge, die auf den Glasring aufgekittet war. Um das Entstehen störender Streustrahlung möglichst zu vermeiden, war dafür Sorge getragen, daß das direkte γ-Strahlenbüschel nur auf Blei treffen konnte. Da die Energie der Blei-K-Kante beträchtlich größer ist als die der verwandten γ-Strahlung, konnte dies unbedenklich geschehen.

Die Beleuchtung erfolgte von der Seite durch den Glasring mit einer Spiegelbogenlampe „Artisol" der Firma Hahn-Goerz. Durch ein rotundurchlässiges Glasfilter wurden die Wärmestrahlen aus dem Strahlengang entfernt. Ein mit einem Schlitz versehener Schirm, welcher automatisch betätigt wurde, gestattete die Beleuchtung der Nebelkammer auf die Dauer der Expansion zu beschränken. Alle Teile der Apparatur, von denen aus Licht in die Objektive gelangen konnte, waren geschwärzt. Zum Photographieren der Bahnspuren wurde die von J. Petrová benutzte Rüo-Caleinar Stereo-Kamera verwandt. Die Belichtungszeit betrug etwa $^1/_5$ sec. Im geeigneten Moment erfolgte die Auslösung durch einen mit der Kolbenstange verbundenen Kontakt. Die photographische Kammer wurde so angebracht, daß die durch die beiden Achsen der Objektive gegebene Ebene das Strahlenbündel enthielt. Um größere Helligkeit zu erhalten, wurde die Kamera gegen das Lichtbündel der Bogenlampe geneigt. Der Winkel betrug 64,5°.

Ausführung der Versuche. Die Versuche wurden in Luft, Kohlensäure und Argon bei verschiedenen Drucken durchgeführt. Zwischen die einzelnen Aufnahmen wurden Wartezeiten von je 3 Minuten eingelegt, so daß sicher der Temperaturausgleich in der Nebelkammer vollzogen war. Druck und Temperatur vor jeder Expansion wurden immer kontrolliert.

Photographiert wurde auf Agfa Extrarapid-Platten 10 × 15 cm². Bei einem Objektabstand von etwa 40 cm kamen dann die beiden Stereoskopbilder der Nebelkammer eben noch auf eine Platte. Als Nebelbildner wurde teils Wasserdampf verwandt, teils Äthylalkohol. Bei den Versuchen mit Alkohol wurden die obere Glasplatte der Nebelkammer mit einem Film aus Acetylcellulose, der Kolbenboden mit einer alkoholischen Gelatine überzogen. In der Alkoholatmosphäre quoll dann der Film gleichmäßig an. Das Arbeiten mit Alkohol ist in vielem vorteilhafter als das mit Wasserdampf, schon wegen des erheblich kleineren Expansionsverhältnisses.

Es wurden im ganzen über 1200 Aufnahmen gemacht, welche in sechs Serien zerfallen. Die Serien I bis V wurden mit einem Ra D-Präparat von 23 mg Ra-Äquivalent, die Serie VI mit einem solchen von 48 mg gemacht[1]). Das Ra D befand sich normalerweise mit seinen Folgeprodukten Ra E und Po im radioaktiven Gleichgewicht. Die Serien I, II und III wurden bei 160 mm Anfangs-, entsprechend 121,5 mm Enddruck, in Luft aufgenommen. Bei I erfolgte die Wegnahme der β-Strahlen des Ra E im Gegensatz zu allen anderen Aufnahmen durch eine Aluminiumfolie von

[1]) Für die Herstellung der Präparate bin ich Herrn Dr. O. Erbacher zu großem Dank verpflichtet.

0,6 mm Dicke. Zu den Aufnahmen der Serie III wurde das Ra D-Präparat von Ra E und Po befreit. Serie IV enthält Aufnahmen in Luft bei einem Enddruck von 538,3 mm Hg. Um die Reichweite noch mehr zu verkürzen, wurde noch eine Aufnahmeserie V in CO_2 bei einem Druck von 501,7 mm vorgenommen. Da die Berechnung der Anzahl der Ra D-γ-Quanten infolge der geringen Anzahl der Photoelektronen und der Unsicherheit in der Bestimmung der Zahl der Streuelektronen aus den Serien I bis V nicht sehr genau sein konnte, wurde die Aufnahmeserie VI in Argon vorgenommen, mit Alkohol als Nebelbildner. Infolge des großen Absorptionskoeffizienten in Argon war die Ausbeute groß genug, ferner war die Streuung gegen die Absorption zu vernachlässigen. Die 80 Aufnahmen dieser Serie wurden mit einem reinen Ra E-freien Präparat gemacht, innerhalb eines Zeitraumes

I II III

Fig. 3. Photo-Elektronen der Ra D γ-Strahlung und der Bi L-Strahlung (Argon mit Alkohol). I Bei großer Blende, II bei kleiner Blende, III bei großer Blende nach Wegfilterung der weichen L-Strahlung.

von 12 Stunden nach der Abtrennung. Die bis dahin nachgebildete Menge Ra E beträgt höchstens 7%. Da infolge der großen Absorption des Argons die Anzahl der Photoelektronen der weichen L-Strahlung des Bi mit der alten Blendenanordnung einige Hundert betrug, wurde zur Auszählung die Hälfte der Aufnahmen dieser Serie mit einer Blende von 1,4 statt 6,0 mm Durchmesser vorgenommen. Die Öffnungen verhalten sich wie 1 : 18,4. Hierdurch wurde erreicht, daß die Zahl der Bahnen auf einer Platte (etwa 25) bequem auszählbar war. Der andere Teil der Aufnahmen mit der alten Blendenanordnung diente zur Auszählung der Photoelektronen der γ-Strahlung, wobei die störende weiche L-Strahlung durch ein Filter aus dem Strahlengang entfernt wurde. Als Filter diente mit Bleinitrat getränktes Filtrierpapier. Durch Wägung wurde die Dicke dieser „Bleifolie" zu 27,7 mg/cm^2 bestimmt. Mit einem Massenschwächungskoeffizienten für Blei und $\lambda = 261$ X-E. (interpoliert nach Allen) von 9,53 findet man, daß durch das Filter 76% der γ-Strahlen hindurchgelassen wurden. Der

Enddruck bei diesen Aufnahmen betrug 621 mm. Die Temperatur bei allen Aufnahmen betrug meistens 20° C.

Unter den auftretenden Sekundärelektronen lassen sich drei Gruppen verschiedener Bahnlängen unterscheiden. Eine erste Gruppe, nur bei den Serien I bis III bei 160 mm erkennbar, besteht aus Bahnspuren bis etwa 1 mm Länge. Eine zweite, die intensivste Gruppe, hat eine Reichweite von etwa 3 mm. Ferner traten Nebelspuren auf mit einer Länge bis über 40 mm. Die Angaben beziehen sich auf Luft von 760 mm Hg Druck und 15° C.

In Fig. 3 sind drei Aufnahmen wiedergegeben, welche die gute Ausblendung des γ-Strahlbüschels zeigen.

Auswertung der Platten. Die Ausmessung der Bahnspuren erfolgte mittels eines einfachen Stereokomparators unter etwa dreifacher Vergrößerung. Die Ablesung der in der Plattenebene liegenden Koordinaten X und Y geschah mittels Nonius und Lupe mit einer Genauigkeit von $^1/_{10}$ mm. Die Messung der Koordinatendifferenzen in der zur Platte senkrechten Z-Richtung erfolgte durch Bestimmung der jeweils zu einem bestimmten ΔZ gehörenden Differenz der Abstände der Nadelspitzen, welche mittels Mikrometerschraube auf $^1/_{100}$ mm ablesbar war. Das Abbildverhältnis der photographischen Kammer wurde ermittelt durch Ausmessen der Bilder eines in verschiedenen Lagen in der Nebelkammer photographierten Glasmaßstabes unter einem Zeissschen Komparator. Bei den Maßstabaufnahmen wurde, wie bei den eigentlichen β-Strahlaufnahmen, durch die Spiegelglasplatte der Nebelkammer photographiert. Für das Abbildverhältnis ergab sich ein Mittelwert von 3,468 mm Platte auf 10 mm in der Objektebene. Wurde der Maßstab an den Rand der Nebelkammer gelegt, so ergab sich eine Abweichung $< 1\%$. Die Umrechnung der an der Mikrometerschraube abgelesenen Werte auf die Höhenkoordinate Z erfolgte mit einem experimentell ermittelten Faktor, und zwar betrug die zu einer Höhendifferenz von 10 mm (auf der Achse) gehörende Verschiebung zweier entsprechender Punktepaare auf der Platte 0,489 mm. Der Fehler, der entstand, wenn der Maßstab in der optischen Achse um 1 cm aus der Objektebene gebracht wurde, betrug 5%. Ebensogroß war der gleiche Fehler beim Abbildverhältnis der X- und Y-Koordinaten. Solche Punkte befanden sich allerdings infolge der begrenzten Tiefenschärfe (Öffnung 1 : 4,5) an der Grenze der scharfen Abbildung. Nach Möglichkeit wurden auch nur Strahlbahnen ausgemessen, die innerhalb dieser beiden Grenzebenen lagen. Der größte Fehler beim Ausmessen war mit der Bestimmung der Größe ΔZ verbunden (etwa 10% dieser Größe). Das würde maximal 6% der ganzen Reichweite aus-

machen. Da aber, wie erwähnt, vorzugsweise Bahnen zur Ausmessung herangezogen wurden, die in der Objektebene verliefen, wird der wirkliche Fehler erheblich kleiner sein. Der gesamte mittlere Fehler wird daher 5% der Bahnlänge kaum übersteigen.

Alle so gemessenen Bahnlängen wurden auf 760 mm und 15° C umgerechnet. Die Bestimmung des hierzu nötigen Expansionsverhältnisses konnte sowohl durch Druckmessung am Manometer, wie durch Messung des vom Kolben bei der Expansion zurückgelegten Weges erfolgen. Die auf beide Arten gemessenen Expansionsverhältnisse stimmten überein. Im folgenden einige Angaben für Äthylalkohol: Argon, 681,0 mm: 1,107; Luft, 533 mm: 1,16; CO_2, 600 mm: 1,235.

Bei den Reichweiten der mit Wasserdampf erzeugten Bahnen wurde das von dem der Luft nicht sehr abweichende Bremsvermögen des Dampfes nicht berücksichtigt, zumal dies bisher im allgemeinen auch nicht geschehen ist. Bei Verwendung von Alkoholdampf (44 mm bei 20°) mußte es natürlich in Rechnung gesetzt werden. Die Angaben für das Bremsvermögen wurden einer Arbeit von K. Philipp[1]) entnommen. Bei der Umrechnung wurde angenommen, daß das Bremsvermögen eines Gasgemisches sich additiv aus den molekularen Bremsvermögen der Bestandteile zusammensetzt, und ferner, daß sich die Reichweiten umgekehrt verhalten wie die Bremsvermögen.

Reichweitekurven der β-Strahlen. Die so erhaltenen Reichweitenkurven der Serien I und II zusammengenommen, zeigt Fig. 4, *a* und *b*. In Kurve *a* ist als Ordinate die Zahl der Bahnen aufgetragen, deren Länge größer ist als die Abszisse angibt. Man erkennt zwei Gruppen verschiedener Reichweite. Die erste geht von 0 bis 1,2, die zweite von 1,3 bis 5 mm. Außerdem traten noch einzelne Bahnspuren größerer Länge auf. Die Elektronenbahnen der zweiten Gruppe verraten sich durch ihre Richtungsverteilung als Photoelektronen. Diese Gruppe verschwand fast völlig, wenn etwa 3 mm Aluminium in den Gang der γ-Strahlen gebracht wurden. Es konnte sich daher nur um eine recht weiche Röntgenstrahlung handeln. Die aus ihrer mittleren Reichweite von etwa 3,1 mm geschlossene Energie von 13 ekV stimmt etwa mit der der Röntgen-*L*-Strahlung des Bi überein. Man muß daher in den β-Strahlen dieser Gruppe die Wirkung der durch die erwähnte innere Absorption der γ-Strahlung des Ra D in den *L*-Schalen des Bi-Isotops Ra E angeregten charakteristischen Strahlung sehen (Fig. 4, *a* und *b*). An Fig. 4b, der zu 4a gehörigen Differentialkurve, erkennt man Maxima und Minima (s. nächstes

[1]) K. Philipp, ZS. f. Phys. **17**, 23, 1923.

Kapitel). Die erste Gruppe der Bahnspuren $< 1{,}2$ mm ist ohne Zweifel den Rückstoßelektronen der γ-Strahlung des Ra D von 47200 eVolt zuzuordnen. Deren maximale Energie berechnet man aus der Theorie der Comptonstreuung zu 7,37 ekV. Allerdings zeigt Kurve 4b eine Abnahme der Zahl der Bahnen, welche kürzer als 0,4 mm sind, während ein weiteres Ansteigen bis $R = 0$ erwartet wird. Es ist jedoch bei so kurzen Reich-

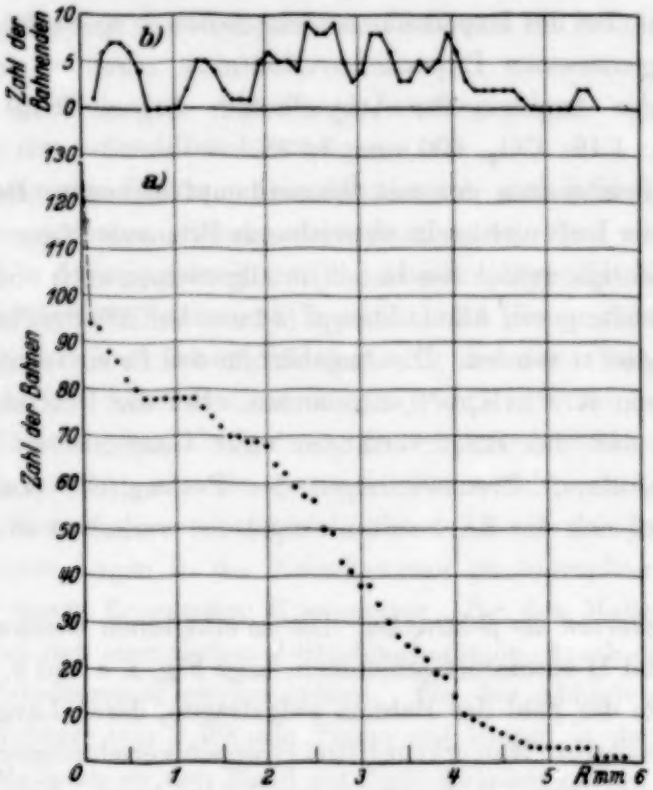


Fig. 4.

weiten ein quantitatives Ausmessen nicht mehr möglich. Da es für die später aufzustellende Statistik jedoch notwendig war, die Gesamtzahl der Streuelektronen zu kennen, wurden noch die einzeln auftretenden Nebelballen gezählt und dazugenommen. Da solche fast nur in dem von den γ-Strahlen durchsetzten, zylinderförmigen Raum auftraten, darf man hoffen, ihre Zahl quantitativ erfaßt zu haben. Der oberste Punkt in Fig. 4 an der Stelle $R = 0{,}0$ mm wurde so erhalten und durch eine gestrichelte Linie mit dem nächsten verbunden.

Die Serien IV (Luft von 538,3 mm Enddruck) und V (CO_2 bei 501,7 mm Enddruck) wurden nach Umrechnung auf N. D. 15° und Luft zusammengefaßt. Die Reichweiten sind in Fig. 5 aufgetragen. Aus Reichweite-

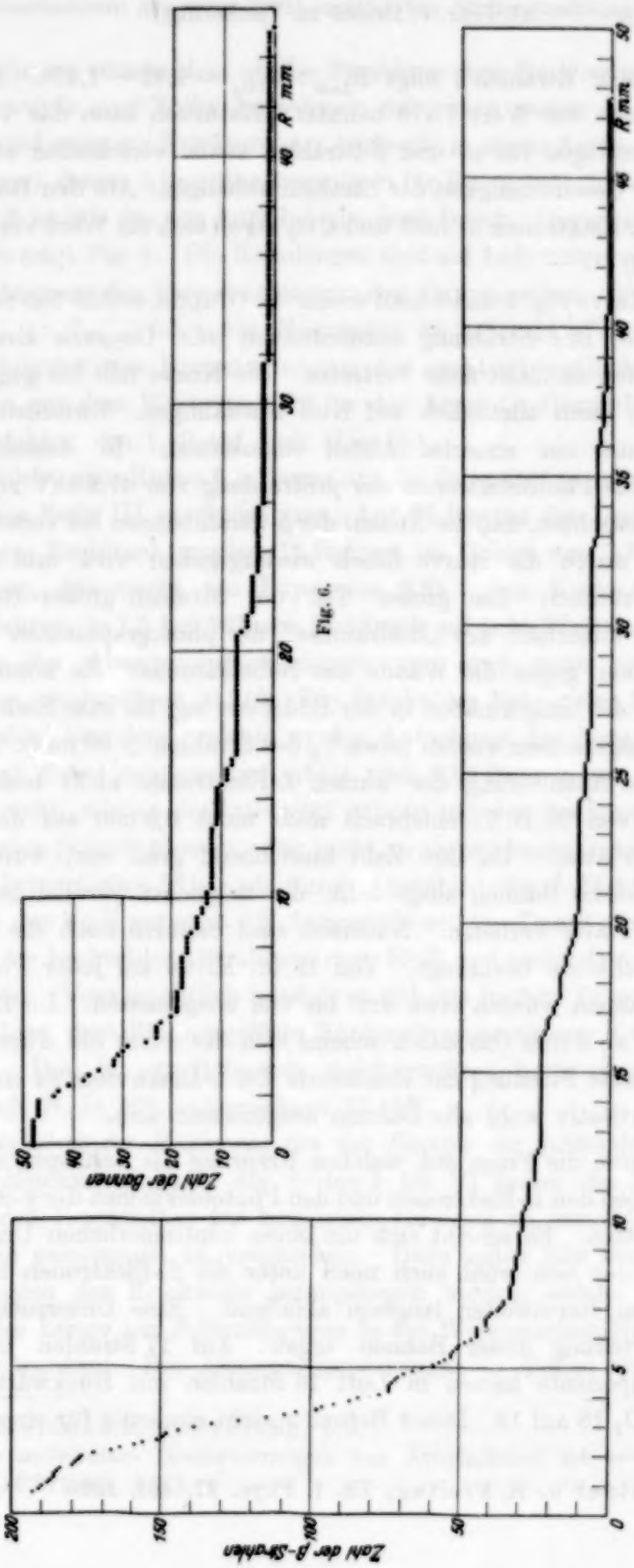

Zahl der Borsten
0
10
20
30
40
R mm
Zahl der β-Strahlen
0
50
100
150
200
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
R mm

Fig. 6.

Fig. 5.

messungen an α-Strahlen[1]) folgt $R_{\text{Luft}} : R_{CO_2} = 1{,}42 - 1{,}478$. Zur Umrechnung wurde der Wert 1,478 benutzt. Natürlich kann das Verhältnis der Bremsvermögen für α- und β-Strahlen etwas verschieden sein, auch noch von der Geschwindigkeit der Strahlen abhängen. Aus den Reichweitekurven der L-Elektronen in Luft und CO_2 ergab sich ein Wert von gleicher Größe (1,488).

An der Kurve Fig. 5 findet man wieder die Gruppe, welche den Sekundärelektronen der Bi L-Strahlung zuzuschreiben ist. Die *erste* Gruppe der Streuelektronen ist nicht mehr vertreten. Die Kurve fällt bis gegen 7 mm stark ab, um dann allmählich auf Null abzuklingen. Zwischen 25 und 40 mm scheint ein erneuter Abfall einzusetzen. In diesem Gebiet wären etwa die Photoelektronen der γ-Strahlung von 47,2 ekV zu suchen. Dabei ist zu beachten, daß die Anzahl der β-Strahlbahnen bei verschiedenen Reichweiten durch die Kurve falsch wiedergegeben wird, und zwar aus folgenden Gründen: Ein großer Teil der Strahlen großer Reichweite verlief schon außerhalb des „Bildraumes" der photographischen Kammer bzw. lief schon gegen die Wände der Nebelkammer. Es konnte daher nur der Teil, der einigermaßen in der Bildebene lag, bis zum Ende verfolgt und genau ausgemessen werden (etwa $^1/_3$ der Strahlen > 30 mm). Andererseits war die Ausmessung der kurzen L-Elektronen nicht mehr genau (1 mm CO_2 von N. D. T. entsprach noch nicht 0,3 mm auf der photographischen Platte). Da ihre Zahl hinreichend groß war, wurden zum Ausmessen solche Bahnen ausgesucht, die möglichst parallel der photographischen Platte verliefen. Natürlich sind dadurch auch die Teilchen größerer Reichweite bevorzugt. Von 15 im Mittel auf jeder Platte vorhandenen Bahnen wurden etwa drei bis vier ausgemessen. Im Zwischengebiet, etwa ab 6 mm (bis dahin scheint sich die durch die Ausmeßfehler noch vergrößerte Streuung der Reichweite der L-Elektronen zu erstrecken) dürften quantitativ wohl alle Bahnen ausgemessen sein.

Es trat nun die Frage auf, welchen Ursprung die Bahnspuren in dem Gebiet zwischen den L-Elektronen und den Photoelektronen der γ-Strahlung des Ra D hätten. Es scheint sich um einen kontinuierlichen Untergrund zu handeln, der sich wohl auch noch unter die L-Elektronen erstreckt, nach größeren Reichweiten langsam abfallend. Eine Untersuchung der Richtungsverteilung dieser Bahnen ergab: Auf 17 Strahlen mit einer Vorwärtskomponente kamen in Luft 16 Strahlen mit Rückwärtskomponente. In CO_2 18 auf 13. Dieser Befund spricht eindeutig für einen Photo-

[1]) L. Meitner u. K. Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926.

prozeß. Um zu entscheiden, ob die Strahlung dem Ra D oder dem Ra E zugehört, wurde eine Reihe Aufnahmen mit einem reinen Ra E-Präparat gemacht, und zwar zur Erhöhung der Ausbeute in einem Argon-O_2-Gemisch (60% Argon), dessen Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlen etwa neunmal so groß ist wie das von Luft bei gleichem Druck. Die erhaltene Reichweitekurve zeigt Fig. 6. Die Bahnlängen sind auf Luft umgerechnet, unter Berücksichtigung des Bremsvermögens des Gasgemisches. Für das Verhältnis $R_{\text{Luft}} : R_{\text{Argon}}$ folgt aus Messungen an α-Strahlen[1]) 0,96. Unter Berücksichtigung des Bremsvermögens des gesättigten Alkoholdampfes[2]) erhält man aus dem Wert von 0,96 für das Argon-O_2-Gemisch einen Umrechnungsfaktor von 1,10 auf Luft (Fig. 6).

Vergleicht man Kurve 6 in bezug auf die Intensität etwa mit den Aufnahmen der Serie III, so findet man: Auf 36 Platten der Serie III (Luft) von 538 mm Enddruck wurden 12 Bahnen im Gebiet von 7,5 bis 25 mm ausgemessen, das macht pro Expansion 0,35. Aus Kurve 6 entnimmt man 18 Bahnen $> 7{,}5$ bei 562 mm Enddruck auf acht Platten. Bei einem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten von etwa neun ergeben sich, auf 538 mm umgerechnet, 0,216. Die Stärke des Präparates betrug 50% Ra-Äquivalent von dem, welches zu den Aufnahmen der Serie III gedient hatte. Auf dieses umgerechnet erhält man 0,39 Bahnen pro Expansion. Wie man sieht, stimmt die Intensität nahezu mit der des kontinuierlichen Untergrundes (Fig. 5) überein. Der nicht zu vermeidende Gehalt des Ra E an Ra D betrug etwa $3‰$, wie durch Auszählen der *L*-Elektronen nach Abklingen des Ra E auf etwa 5% festgestellt wurde. Damit dürfte erwiesen sein, daß die beobachtete Strahlung dem Ra E und nicht dem Ra D zuzuschreiben ist. Voraussichtlich handelt es sich um in dem Präparatgläschen (Barium) bzw. dem Blei ausgelöste Röntgenbremsstrahlung der β-Strahlen des Ra E. Die längste Bahnspur, welche auftrat, hatte eine Länge von 45 mm Luft N. D, 15^0, entsprechend 52 ekV.

Abhängigkeit der Reichweite von der Energie der β-Strahlen. Die erhaltenen Reichweitekurven der Serien I bis VI boten die Möglichkeit, die mittleren Reichweiten für bestimmte Energien zu ermitteln, und mit anderweitig gemessenen zu vergleichen. Dazu sollen hier nur diejenigen Bestimmungen der Reichweite herangezogen werden, welche durch Ausmessung der Länge von β-Strahlspuren in der Wilsonschen Nebelkammer gewonnen wurden. Bei Absorptionsmessungen in Folien wird die bei

[1]) L. Meitner u. K. Freitag, l. c.

[2]) Das molekulare Bremsvermögen von Äthylalkohol ist = 1,9 bezogen auf O_2 (K. Philipp, l. c.).

β-Strahlen schon große Schwankung der Länge der einzelnen Bahnen durch die Streuung vergrößert, so daß die nach beiden Methoden gemessenen Reichweiten nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Genaue Messungen wurden von E. J. Williams[1]) an verschiedenen Gasen vorgenommen. Während die bisherigen Untersuchungen mit gefilterter Röntgenstrahlung gemacht waren, verwandte Williams kristallreflektierte Strahlen und konnte auf diese Weise die Unsicherheit ausschalten, die mit der Bestimmung der mittleren Energie verbunden war.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, ist es nötig, klarzustellen, was im folgenden unter Reichweite zu verstehen ist. Es ist zweckmäßig, das arithmetische Mittel der Bahnlängen als „mittlere Reichweite" R[2]) zu bezeichnen. Daneben gibt es noch eine „wahrscheinlichste Reichweite", die dem Maximum der Differentialkurve entspricht. Infolge der Unsymmetrie der letzteren ist die mittlere Reichweite etwas größer als die wahrscheinlichste. Praktisch ist *jene* viel genauer angebbar als das Maximum der Differentialkurve. Im folgenden ist immer die „mittlere Reichweite" gemeint.

Als Reichweite von etwa 130 Strahlen zwischen 1,2 und 6 mm der Serien I, II, III, enthaltend die Photoelektronen der Bi L-Strahlung, in der Folge kurz mit L-Elektronen bezeichnet, wurden 3,125 mm erhalten. Die zugehörige mittlere Energie, es handelt sich ja nicht um monochromatische Strahlung, wurde aus dem bekannten L-Spektrum des Bi[3]) berechnet. Die folgende Tabelle 1 enthält in der ersten Kolonne eine Zusammenstellung der stärksten Linien in Kilovolt, in der zweiten Kolonne ist der Ursprung angegeben. Bei der Angabe der Gewichte mußte berücksichtigt werden, daß die Endniveaus L_1, L_2 und L_3 beim Ra E nicht gleichmäßig angeregt sind. Die dritte Kolonne enthält dementsprechend die Produkte aus den spektroskopischen Intensitäten und dieser relativen Anregung. Zugrundegelegt wurde ein Anregungsverhältnis $L_1 : L_2 : L_3$ wie $50 : 2 : 0{,}5$[4]).

Es wurden nun diese Linien zu vier Gruppen zusammengefaßt, Kolonne 4, 5 und 6. Man berechnet daraus eine mittlere Energie von 13,63 ekV, entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}906$ Å. Um die kinetischen Energien der β-Strahlen zu erhalten, sind noch die Ablösungsarbeiten abzuziehen. Es wurden folgende Werte benutzt: Luft, K-Kante $\sim$ 4,00 eVolt, L-Kante

---

[1]) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 310, 1931.
[2]) E. J. Williams, l. c.
[3]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Handb. d. Exper.-Physik Bd. 24, S. 280.
[4]) D. H. Black, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 632, 1924.

$\sim$ 20 eVolt. Die geringe Beimengung von Argon in Luft von etwa 1,3 (Gew.-)% macht fast 15% des gesamten Absorptionsvermögens aus, mit einer K-Kante von 3200 eVolt. Da die Reichweite von β-Strahlen

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V	VI
ekV	Übergang	Gewichte	$\overline{\text{ekV}}$	$\overline{\lambda}$ (Å)	Intensität
9,4	$M - L_{III}$	1,8			
10,7	$M - L_{III}$	6,0	10,77	1,146	59,5
10,8	$M - L_{III}$	50,0			
11,7	$M - L_{II}$	3,4			
12,4	$N - L_{III}$	0,8	12,70	0,927	258,6
12,7	$M - L_{I}$	250,0			
12,95	$N - L_{III}$	12,2			
13,0	$M - L_{II}$	110,0	13,15	0,939	438,6
13,2	$M - L_{I}$	320,0			
13,4	$O - L_{III}$	2,5			
14,7	$N - L_{II}$	1,4			
15,2	$N - L_{II}$	25,0			
15,6	$N - L_{I}$	100,0	15,67	0,788	306,4
15,7	$N(O) - L_{I}$	150,0			
16,2	$O - L_{I}$	30,0			

annähernd dem Quadrat der Energie proportional ist, wurde aus den erhaltenen kinetischen Energien der quadratische Mittelwert gebildet. Man erhält so endgültig als mittlere Energie der L-Elektronen 12,73 ekV, entsprechend einer mittleren Reichweite von 3,125 mm. Aus den Serien IV und V folgt für die Reichweite fast der gleiche Wert, trotz größerer Ungenauigkeit. In Tabelle 2 wurde versucht, die Maxima der Differential-

Tabelle 2.

I	II	III	I	II	III
Reichweite des Max.	ekV aus L-Spektr.	ekV beob.	Reichweite des Max.	ekV aus L-Spektr.	ekV beob.
1,35 mm	7,6	8,2	3,25 mm	12,8	12,8
2,2 „	10,2	10,4	4,0 „	15,27	14,2
2,75 „	12,3	11,7	4,75 „	15,7	15,5

kurve (Fig. 4b) den berechneten mittleren Energien der β-Strahlen zuzuordnen. Zum Vergleich sind die den *beobachteten* Reichweiten entsprechenden *Energien* (Kolonne 3) der später zu besprechenden Kurve (Fig. 8) entnommen. Daß die Maxima reell sind, scheint dadurch erwiesen, daß sie in den fünf Einzelserien nahezu die gleiche Lage innehaben. Wenn auch

auf die mehr oder weniger gute Übereinstimmung im einzelnen kein Wert gelegt werden soll, so wird dadurch doch bestätigt, daß es sich wirklich um die *L*-Strahlung des Bi handelt.

Eine weitere Reichweiteangabe bei bekannter Energie erhält man aus der maximalen Reichweite der *Rückstoßelektronen* der γ-Strahlung des Ra D (47,2 ekV). Zu deren Bestimmung ist in der folgenden Tabelle 3 aus den genauer ausgemessenen Serien II und III die Verteilung der Strahlen

Tabelle 3.

R mm	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
$\Delta N_{beob.}$ . .	38	6	6	2	2	0,5	
$N_{beob.}$ . .	54,5	16,5	**10,5**	4,5	2,5	0,5	0
$\Delta N_{ber.}$ . .	34,6	10,1	4,8	2,8	1,7	0,8	
$N_{ber.}$ . .	55,2	20,6	**10,5**	5,3	2,5	0,8	

von 0 bis 1,3 mm Länge zusammengestellt. Unter Hinzunahme der sehr kurzen, nicht mehr ausmeßbaren Nebelbahnen enthält die Zeile ΔN die aus je zwei benachbarten Werten gemittelte Zahl der Bahnen in einem Intervall von 0,2 mm. N sind die zugehörigen Integralwerte.

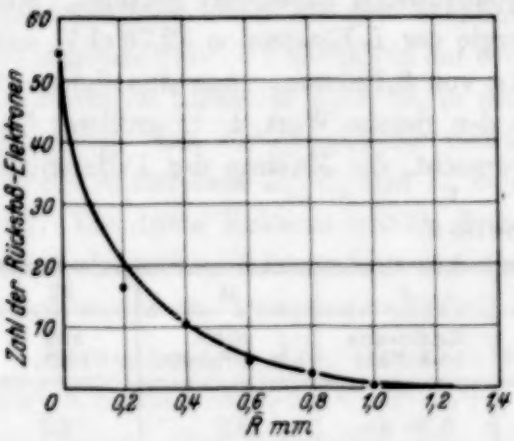


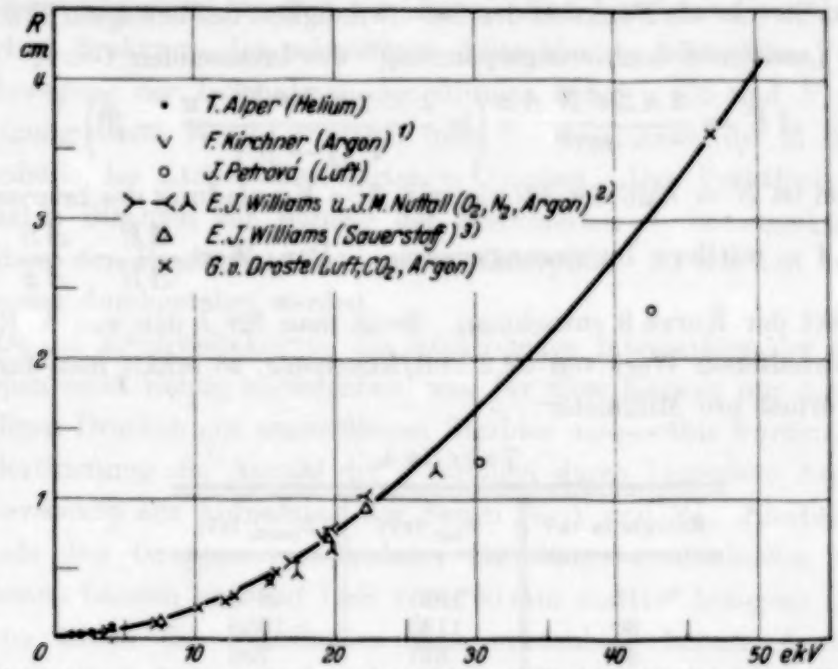
Fig. 7.

In Fig. 7 sind diese Werte in einer Reichweitekurve aufgetragen. Man extrapoliert für die maximale Reichweite einen Wert von 1,25 mm, entsprechend einer maximalen Rückstoßenergie von 7,37 ekV. Die ausgezogene Linie stellt den theoretischen Verlauf dar. Es wurde die Verteilung der Rückstoßelektronen als Funktion ihrer Energie für $E_{max} = 7{,}37$ ekV berechnet und die entsprechenden Reichweiten Fig. 8 entnommen. An der Stelle $R = 0{,}4$ wurde der berechnete Wert mit dem experimentellen zur Deckung gebracht. Die Gesamtzahl stimmt ausnehmend gut mit dem theoretischen Wert überein.

Die mittlere Reichweite der Photoelektronen der Ra D-γ-Strahlung ist den Serien V und VI entnommen. Es wurde das Mittel aller Bahnspuren

gebildet, welche länger als 25 mm waren. Man erhält $R = 36{,}2$ mm, entsprechend der Energie von 46,8 ekV (47,2 ekV = Ablösungsarbeit von 400 eV in CO_2) und $R = 30{,}8$ entsprechend 44,0 ekV (47,2 ekV = Ablösungsarbeit von 3,2 ekV in Argon).

In Fig. 8 sind die Ergebnisse verschiedener genauerer Messungen der Reichweite von Elektronenstrahlen in verschiedenen Gasen zusammengestellt. Ordinate ist die Reichweite als Funktion der kinetischen Energie in ekV. Alle Reichweiteangaben wurden auf Luft von 760 mm Druck und 15° C umgerechnet. Da das relative Bremsvermögen von Gasen bezogen auf Luft für β-Strahlen nicht genau bekannt ist, erfolgte die Um-



1) E. Kirchner, Ann. d. Phys. **83**, 969, 1927. — 2) E. J. Williams und J. M. Nuttall, Phil. Mag. **2**, 1109, 1926. — 3) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 310, 1931.

Fig. 8.

rechnung mit den aus Reichweitebestimmungen an α-Strahlen erhaltenen Werten. Die verschiedenen Messungen schließen sich recht gut aneinander an. Durch die ausgezogene Kurve wird der gleichmäßige Verlauf dargestellt. Die Werte von T. Alper[1]), welche maximalen Reichweiten entsprechen, liegen, wie man es erwarten sollte, deutlich etwas über der Kurve.

Es muß noch erwähnt werden, daß die von J. Petrová[2]) für Energien von 30,3 und 42,6 ekV gemessenen Reichweiten nach dem Verlauf der Kurve 7 zu klein sind (etwa 25%). Die Diskrepanz ist nur so zu erklären,

[1]) T. Alper, ZS. f. Phys. **76**, 172, 1932.
[2]) J. Petrová, ebenda **55**, 628, 1929.

daß die auf den benutzten Präparaten in der Wilsonkammer entstandene dünne Wasserhaut trotz Erwärmen nicht ganz zu beseitigen war. Die von J. Petrová gegebene Zuordnung der gefundenen Reichweitegruppen zu den Linien des sekundären β-Strahlspektrums von Ra D kann hiervon jedoch nicht berührt werden.

Es liegt nahe, die durch die Kurve 8 dargestellte Abhängigkeit der Reichweite von der Energie mit der von H. Bethe[1]) erhaltenen Formel zu vergleichen. Die theoretische Bremsformel von E. J. Williams[2]) und Chr. Møller[3]) auf den Fall relativistischer Geschwindigkeiten erweitert, gibt den mittleren Energieverlust beim Durchlaufen einer bestimmten Strecke als Funktion der Geschwindigkeit des bewegten Teilchens und der „mittleren Ionisierungsspannung" des bremsenden Gases.

$$\Delta E = \frac{2\pi Z e^4 N \Delta x}{m v^2}\left(ln \frac{2 \times 2\pi Z e^4 N \Delta x}{\bar{I}^2(1-\beta^2)} - \beta^2\right).$$

Dabei ist N = Zahl der Atome/cm³, Z = Kernladung des bremsenden Atoms, $\bar{I}$ = mittlere Ionisierungsenergie. Den Wert $\frac{\Delta E}{\Delta R} \sim \frac{\Delta E}{\Delta x}$ kann man direkt der Kurve 8 entnehmen. Setzt man für $\bar{I}$ den von A. Eisl[4]) in Luft erhaltenen Wert von 32,2 Volt/Ionenpaar, so erhält man für den Energieverlust pro Millimeter:

Tabelle 4.

Energie in ekV	$E_{ber.}$ (eV)	$E_{beob.}$ (eV)
15	1921	1860
30	1132	1050
45	827	730

Die Übereinstimmung erscheint ganz befriedigend. Ob die vorliegende Abweichung die der Messung und der Rechnung nach zulässige Fehlergrenze überschreitet, läßt sich nicht sicher entscheiden.

Berechnung der Quantenausbeute. Der Gang der Berechnung der Quantenausbeute ist kurz folgender: Aus der Zahl der in der Nebelkammer beobachteten L-Elektronen, sowie der Streu- und Photoelektronen der γ-Strahlung des Ra D (letztere im folgenden kurz P-Elektronen genannt) wird unter Benutzung der anderweitig für das betreffende Gas bekannten Streu-

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930.
[2]) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 328, 1931; **135**, 108, 1932.
[3]) Chr. Møller, Ann. d. Phys. **14**, 531, 1932.
[4]) A. Eisl, ebenda **3**, 277, 1929.

bzw. Absorptionskoeffizienten die Anzahl der durch das Fenster in die Nebelkammer eintretenden Wellenquanten bestimmt. Die Streu- und P-Elektronen müssen dabei den gleichen Wert ergeben. Unter Berücksichtigung der Absorption in dem das Präparat umgebenden Gläschen und der Absorption im Präparat selbst berechnet man die Zahl der charakteristischen L- und der γ-Strahlen, welche das Präparat verlassen. Die Zahl der L-Quanten entspricht aber noch nicht der Zahl der in der L-Schale des Bi „absorbierten" γ-Strahlen, da ein Teil der angeregten Atome durch strahlungslose Übergänge in den Grundzustand zurückkehrt. Kennt man diesen Prozentsatz, so kann man die Anzahl der γ-Strahlen, die in den L-Niveaus absorbiert werden, berechnen. Nun kennt man aus dem magnetischen Spektrum der sekundären β-Strahlen ungefähr das Verhältnis der Anregung der L-Schale zu den übrigen Schalen (M und N). Unter Benutzung dieses Wertes ermittelt man die Gesamtzahl der in der Elektronenhülle des Atoms absorbierten γ-Quanten. Das Verhältnis der absorbierten Strahlen zur Summe der absorbierten + herausgekommenen gibt dann den Prozentsatz der inneren Absorption. Es soll nun kurz diese Rechnung durchgeführt werden.

Da die Reichweitekurven die tatsächlichen Intensitäten der einzelnen Gruppen nicht richtig wiedergeben, weil für diese Kurven nur die bei den jeweiligen Drucken gut ausmeßbaren Strahlen ausgewählt wurden, erfolgte die Bestimmung der Anzahl der β-Strahlen durch besondere Auszählung im Stereoskop aus Aufnahmen der Serien IV, V und VI. Hierbei wurden folgende drei Gruppen verschiedener Bahnlänge unterschieden (alle angegebenen Längen sind auf Luft von 760 mm und 15° bezogen). Die erste Gruppe bilden die Nebelballen ohne erkennbare lineare Ausdehnung, die zweite die Bahnen bis etwa 12 mm, die dritte die langen Photoelektronen der Ra D-γ-Strahlung. Die zweite Gruppe wurde nach den Serien II und III in Streuelektronen bis 1,2 mm und Photoelektronen der Bi L-Strahlung aufgeteilt. Die ersteren wurden mit der Gruppe I in der Kolonne „Streuelektronen" vereinigt. Ferner wurde für die Gruppe III noch eine Korrektur auf den vom Ra E herrührenden Untergrund vorgenommen. (Serie IV und V, bei VI war ein Ra E-freies Präparat verwandt worden.) In der Tabelle 5 ist das Ergebnis der Auszählung zusammengestellt.

Es wurden dann die Absorptionskoeffizienten der L- und γ-Strahlung in Luft, CO_2 und Argon möglichst genau ermittelt. Da der Absorptionskoeffizient des *härteren* Teiles der Bi L-Strahlung von dem des *weicheren* schon stark abweicht, erschien es zweckmäßig, die L-Elektronen in Gruppen zu unterteilen. Diese Unterteilung erfolgte gemäß den vier hauptsächlichen

Liniengruppen des Bi L-Spektrums (Tabelle 1, Kolonne 5), unter Berücksichtigung der spektroskopischen Intensitäten (Kolonne 6). Für die vier mittleren Wellenlängen von $\lambda = 1{,}146$, 0,972, 0,939 und 0,788 Å, sowie

Tabelle 5.

Serien	Gruppen			Streu-elektronen	L-Elektronen	P-Elektronen	Plattenzahl
	I	II	III				
IV (Luft)	35	207	21	54	183	8	16
V (CO_2)	96	302	10	107	284	8	13
VI (Argon)		781	76		781	76	32

für $\lambda = 261$ X-E. wurden nun für die drei Gase die Absorptionskoeffizienten, für $\lambda = 261$ X-E. für Luft und CO_2 auch die Streukoeffizienten bestimmt. Die Werte wurden für die weicheren Strahlen in den drei Gasen und für die γ-Strahlen in Argon den Tabellen und Kurven von E. Jönsson[1]) entnommen. Zur Ermittlung von τ/ϱ sowie σ/ϱ in Luft und CO_2 für $\lambda = 0{,}261$ Å wurde aus μ/ϱ-Bestimmungen von Allen[2]) für $\lambda = 240$, 260 und 280 X-E. an verschiedenen Stoffen eine mittlere Kurve für μ/ϱ als Funktion von Z für $\lambda = 261$ X-E. gezeichnet. Dieser Kurve wurden die μ/ϱ-Werte für Luft, CO_2 und Argon entnommen. Um τ/ϱ zu erhalten, wurde von diesen Werten σ/ϱ abgezogen. Für Luft und CO_2 wurde nach Hewlett und Allen[2]) (an C gemessen) der Wert 0,162, für Argon 0,2 eingesetzt. In der folgenden Tabelle 6 sind die benutzten Werte zusammengestellt. Die letzte Zeile enthält den Streukoeffizienten. Die nach Allen interpolierten Werte stehen in Klammern. Die Genauigkeit von τ/ϱ dürfte nicht allzu groß sein. Für Luft erhält man für das Verhältnis σ/τ aus Tabelle 6 5,8, während sich aus Tabelle 5 ein experimenteller Wert von 6,7 ergibt, in, bei Berücksichtigung der geringen Teilchenzahl, guter Übereinstimmung mit anderen Messungen. Bei CO_2 ist infolge kleinerer Reichweite und größeren Druckes bei den Aufnahmen die Zahl der Streuelektronen viel unsicherer.

Für den in der Nebelkammer herrschenden Enddruck, sowie die betreffende Temperatur wurde dann der Bruchteil der absorbierten Strahlung berechnet. Der Weg in der Nebelkammer betrug 16 cm.

Um die Absorption im Präparatgläschen zu bestimmen, wurde aus dessen Bestandteilen ein mittleres Z berechnet. Das Material war Jenaer Gerätеglas 20. Da das Absorptionsvermögen nahezu mit Z^4 steigt, wurde

[1]) E. Jönsson, Dissertation Upsala 1928.

[2]) Handb. d. Exper.-Phys. Bd. 24, S. 481; P. Mertz, Phys. Rev. **28**, 891, 1926.

der Mittelwert der vierten Potenzen von Z gebildet. Für die L-Strahlung ergab sich $\overline{Z} = 12{,}965$, für $\lambda = 0{,}261$ Å $\overline{Z} = 15{,}77$. Die Werte sind verschieden infolge der K-Kante des Bariums, welches zu 3,2% im Jenaer Glas enthalten ist. Die Dichte des Glases ist = 2,418. In der letzten Kolonne der Tabelle 6 stehen die benutzten Schwächungskoeffizienten. Die Werte für die weiche Strahlung sind den Tabellen von E. Jönsson[1]) entnommen, der für $\lambda = 261$ X-E. der nach Allen[2]) gezeichneten Kurve. Die Bodendicke der beiden benutzten Präparatgläschen betrug 1,1 mm.

Tabelle 6.

λ Å	τ/ϱ Luft	τ/ϱ CO_2	τ/ϱ Argon	a/ϱ Jen. Glas
1,146	3,79	4,21	49,1	50,54
0,972	2,30	2,56	30,6	31,19
0,939	2,13	2,33	28,0	28,29
0,788	1,23	1,38	16,9	16,95
0,261	(0,028)	(0,032)	0,62 (0,7)	(1,56)
0,261	σ/ϱ (0,162)	σ/ϱ (0,162)		

Nach vorstehenden Angaben wurde die Anzahl der Lichtquanten berechnet, welche auf ein im Gas der Kammer absorbiertes bzw. gestreutes Lichtquant das Präparat verlassen. Die Werte für die drei Gase sind in Tabelle 7 zusammengestellt (a), daneben steht die Zahl der pro Expansion beobachteten Elektronenstrahlen (b).

Tabelle 7.

Strahlung	Luft		CO_2		Argon	
	a	b	a	b	a	b
L-Strahlung . . .	$6{,}38 \cdot 10^2$	11,44	$4{,}19 \cdot 10^2$	21,85	$0{,}411 \cdot 10^2$	24,4
0,261 A (Absorpt.)	$31{,}2 \cdot 10^2$	0,5	$19{,}2 \cdot 10^2$	0,62	$0{,}91 \cdot 10^2$	2,375
0,261 Å (Streuung)	$5{,}4 \cdot 10^2$	3,38	$3{,}78 \cdot 10^2$	8,2		

Für die weiche L-Strahlung muß aber noch eine Korrektur wegen der Absorption im Präparat selbst angebracht werden. Da RaD ein Bleiisotop ist, wird die Absorption der Bi-Strahlung schon selektiv erfolgen. Der Absorptionskoeffizient wurde den Tabellen von E. Jönsson[1]) entnommen. Da die mittlere Wellenlänge der Bi L-Strahlung $\lambda = 0{,}906$ Å zwischen der L_2- und L_3-Kante von Blei liegt, wurde der K-Absorptionskoeffizient mit E_{L_3}/E_K multipliziert. Unter Berücksichtigung, daß die Menge Ra D,

[1]) E. Jönsson, l. c.
[2]) Handb. d. Exper.-Phys., l. c.

welche mit Ra im Gleichgewicht steht, $= 9{,}4 \cdot 10^{-3}$ ist, bestimmt man die wirklich vorhandene Menge Ra D. Mit dem Absorptionskoeffizienten $\mu/\varrho = 212$ wurde der absorbierte Bruchteil für beide Präparate berechnet. Für das Präparat 1 von 23 mg Ra-Äquivalent bei 0,2 cm² Bodenfläche des Gläschens findet man, daß 10,7% im Innern absorbiert werden. Dieses Präparat wurde zu den Serien I bis V benutzt. Das andere Präparat, 43 mg und 0,14 cm² Bodenfläche, welches zu den Serien VI benutzt wurde, absorbierte sogar 25%. Um das entsprechende sind daher die Zahlen für die L-Quanten zu erhöhen. In der Tabelle 8 sind nach Multiplikation der Kolonnen a und b die Zahlen der während der Dauer einer Expansion vom Präparat in den durch die Blenden bedingten räumlichen Winkel ausgestrahlten Wellenquanten wiedergegeben. Die Werte für Argon sind auf die Blende 6,0 mm umgerechnet (Faktor 18,4). Für Luft wurde berücksichtigt, daß etwa 15% der Absorption dem Argongehalt zuzuschreiben ist.

Tabelle 8.

	Luft	CO_2	Argon
L-Quanten	$6{,}95 \cdot 10^3$	$10{,}3 \cdot 10^3$	$24{,}6 \cdot 10^3$
γ-Quanten aus dem Photoeffekt . . .	$1{,}33 \cdot 10^3$	$1{,}19 \cdot 10^3$	$3{,}98 \cdot 10^3$
γ-Quanten aus dem Rückstoßeffekt . .	$1{,}82 \cdot 10^3$	$3{,}10 \cdot 10^3$	

Ein Vergleich der Zahlen zeigt, daß die Anzahl der L-Elektronen in Luft und CO_2 innerhalb der zu erwartenden Schwankungen gleich ist, in Argon dem etwa doppelt so starken Ra D-Präparat entsprechend, etwa doppelt so groß. Die Zahl der γ-Quanten, aus dem Photoeffekt und Streueffekt berechnet, sollte übereinstimmen. Für Luft ist das auch praktisch der Fall. Für CO_2, wo etwas weniger Bahnen ausgezählt wurden, ist die Übereinstimmung schlecht. Die Absolutwerte für Luft und CO_2 sind nicht direkt vergleichbar, da für CO_2 das Expansionsverhältnis (und damit möglicherweise die Einwirkungsdauer der einfallenden Strahlung) größer ist als für Luft.

Um die Gesamtanregung im L-Niveau zu erhalten, muß man versuchen, die Zahl der strahlungslosen Übergänge abzuschätzen. Die einzigen Angaben für die L-Schale, die man hat, bestehen aus zwei Werten, die P. Auger[1]) an Kr und X ($Z = 36$ und 54) durch Auszählen tertiärer Elektronen gewonnen hat. Aus diesen beiden Angaben kann der Wert für $Z = 83$, Bi, in folgender Weise extrapoliert werden. Nach Auger ist das Verhältnis der Elektronenemission zur Strahlung, μ_E/μ_S, für Kr = 6,7, für X = 3,0.

[1]) P. Auger, Ann. de phys. **6**, 224, 1926.

Nimmt man einen irgendwie gleichmäßigen Gang dieses Verhältnisses als Funktion der Kernladungszahl an, so kann man dies in der Form eines Z^n-Gesetzes tun, wobei n irgendeine Konstante ist. Man erhält aus obigen beiden Werten $n = 1{,}98$ und errechnet damit für $Z = 83$ $\mu_E/\mu_S = 1{,}28$. Auf Prozente umgerechnet ergibt das 43,8% Strahlung und 56,2% Elektronenemission. Man hat danach die Zahl der L-Quanten noch mit 2,28 zu multiplizieren, um die gesamte Anregung der L-Niveaus zu erhalten.

Um die Gesamtzahl der in der Elektronenhülle absorbierten Kern-γ-Strahlen zu ermitteln, muß man das Verhältnis der Absorption in den übrigen Niveaus zu der in der L-Schale kennen. Aus von L. Meitner[1]) an Linien des sekundären β-Strahlspektrums von Ra D erhaltenen älteren Photometerkurven und Schätzungen der Intensitäten der Linien von D. H. Black[2]), sowie aus neueren Photometerkurven folgt für das Verhältnis der Anregungen der einzelnen Schalen: $L : M : N = 52 : 35 : 10$. Danach beträgt die Gesamtanregung etwa das 1,9fache der Anregung der L-Schale. Die gesamte innere Anregung erhält man daher, indem man die Zahl der L-Quanten aus Tabelle 8 mit $2{,}28 \cdot 1{,}9 = 4{,}33$ multipliziert. Für die Zahl der γ-Quanten wurde das Mittel aus den Photoelektronen und den Streuelektronen genommen.

Tabelle 9.

	$L+M+N$-Anregungen	γ-Quanten	γ-Quanten/Anreg. + γ-Quanten
Luft	$30{,}1 \cdot 10^3$	$1{,}58 \cdot 10^3$	$4{,}98 \cdot 10^{-2}$
CO_2	44,6	2,14	4,58
Argon	106,5	3,98	3,60

Infolge der Unsicherheit in der Kenntnis des Absorptionskoeffizienten für die Wellenlänge von 261 X-E. in Luft und CO_2, sowie der geringen Anzahl gezählter Teilchen sind die Werte für Luft und CO_2 viel ungenauer wie der in Argon gewonnene Wert. Die Zahl von $3{,}60 \cdot 10^{-2}$ γ-Quanten für einen Zerfallsprozeß steht in guter Übereinstimmung mit den von S. Bramson[3]), E. Stahel und G. J. Sizoo[4]) und E. Stahel[5]) erhaltenen Werten. Grenzen der Genauigkeit anzugeben, dürfte schwer sein. Die größte Unsicherheit liegt in der Berechnung der Gesamtanregung aus der Zahl der emittierten L-Quanten. Die gute Übereinstimmung mit den nach ganz anderen Me-

[1]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922.
[2]) D. H. Black, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 166, 1925.
[3]) S. Bramson, l. c.
[4]) E. Stahel u. G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **66**, 741, 1930.
[5]) E. Stahel, ebenda **68**, 1, 1931.

thoden erhaltenen Werten zeigt aber, daß der Fehler nicht allzu groß sein kann.

Man kann noch die Gesamtzahl der angeregten Ra D-Kerne (Kolonne 1 und 2 der Tabelle 9) mit der Stärke des Präparates, d. h. der Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Atome vergleichen. Das γ-Strahlbüschel war begrenzt durch eine Blende von 6,0 mm Durchmesser in 60 mm Abstand vom Präparat. Daraus berechnet sich der Raumwinkel zu $6{,}3 \cdot 10^{-4}$. Die Zahl der zerfallenden Atome ist bei 1 mg Ra-Äquivalent $3{,}7 \cdot 10^{7}$ Teilchen pro Sekunde. Setzt man für die wirksame Zeitdauer der Ausbildung der Strahlen in der Nebelkammer etwa $^1/_{10}$ sec, so erhält man für die Zahl der angeregten Atome pro $^1/_{10}$ sec bezogen auf den angegebenen Raumwinkel $2{,}34 \cdot 10^{3}$ auf 1 mg Ra-Äquivalent. Für das Präparat von 23 mg daher $54 \cdot 10^{3}$, für das andere von 43 mg $100 \cdot 10^{3}$, in befriedigender Übereinstimmung mit den Werten der Tabelle 9 für die Gesamtzahl der angeregten Ra D-Kerne.

Zusammenfassung.

1. Die vom Ra D ausgehende Wellenstrahlung wird nach der Wilsonmethode durch Sichtbarmachung der in Gasen ausgelösten Photo- und Streuelektronen untersucht. Zu diesem Zweck werden Aufnahmen in Luft, Kohlensäure und Argon gemacht, im ganzen etwa 1200. Bei einem Teil der Aufnahmen wurde zur Nebelbildung in der Wilsonkammer Äthylalkohol verwandt. Es werden dadurch bessere Aufnahmen erzielt als mit Wasserdampf.

2. Es werden etwa 500 Bahnspuren ausgemessen. Außer den Streu- und Photoelektronen der monochromatischen γ-Strahlung von 261 X-E. werden die Photoelektronen der durch die „innere Absorption" der γ-Linie angeregten L-Strahlung gefunden.

3. Den mittleren Reichweiten der drei beobachteten Gruppen von Elektronenstrahlen von 1,25, 36,2 und 3,1 mm entsprechend den Streu- und Photoelektronen der γ-Linie und den Photoelektronen der Bi L-Strahlung wurden die entsprechenden Energien in ekV zugeordnet. Es wurde unter Hinzunahme anderweitig gemessener Werte eine Kurve gezeichnet, welche die Abhängigkeit der Reichweite von der Energie der γ-Strahlen von 0 bis 50 ekV wiedergibt.

4. Aus der Anzahl der beobachteten L-Quanten wird die Gesamtanregung in der Elektronenhülle bestimmt und mit der Zahl der vom Kern ausgesandten γ-Quanten verglichen. Es wird gefunden, daß auf 100 angeregte Kerne 3,6 γ-Quanten das Atom verlassen.

5. Größenordnungsmäßig ist jeder zerfallende RaD-Kern mit der der γ-Linie von 261 X-E. entsprechenden Energie angeregt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-radioaktiven Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, auf Anregung und unter Leitung von Frau Prof. Dr. L. Meitner ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Frau Prof. Meitner für die freundliche Unterstützung und die vielen Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Für die kostenlose Überlassung von photographischen Platten bin ich der Agfa, I. G. Farbenindustrie A.-G. zu großem Dank verpflichtet.

Ferner danke ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, für die unentgeltliche Überlassung von Argon.

Über das Spektrum des Ar^{++}-Ions, Ar III.

Von **V. v. Keussler** in Potsdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1933.)

Das Spektrum kondensierter Entladungen in Argon wurde unter möglichster Variation der Versuchsbedingungen mit Hilfe von Vakuumspektrographen bis ins kurzwellige Ultraviolett aufgenommen. Es ist gelungen, Liniengruppen des Termsystems mit der Grenze ^4S aufzufinden und die entsprechenden Termwerte zu berechnen. Für die Ionisierungsspannung des Ar^{++}-Ions hat sich der Wert $40{,}7_2$ Volt ergeben. Eine weitere starke Liniengruppe ist der Kombination des Grundterms mit dem tiefsten Term des Systems mit der Grenze ^2D zugeordnet worden. Ein Vergleich mit dem S I- und dem Cl II-Spektrum zeigt, daß die von Frerichs den D-Termen des ^4S-Systems von Schwefel zugeordneten Hauptquantenzahlen um eine Einheit herabzusetzen sind.

Im Spektrum des doppelt ionisierten Argons ist bisher nur die von Hopfield und Dieke[1]) gefundene PP'-Gruppe $\lambda\lambda$ 871,11 bis 887,45 Å mit Sicherheit identifiziert worden. Boyce und Compton[2]) geben an, auf Grund ihrer Versuche mit einer elektrodenlosen Ringentladung zu einer vorläufigen Schätzung des Grundterms des Ar^{++}-Ions von 329500 cm^{-1} gelangt zu sein. Deb und Dutt[3]) haben mit Hilfe der von Saha und Majumdar[4]) angegebenen nicht sehr genauen Methode des „horizontalen Vergleichs" die Lage des tiefsten Terms zu 297675 cm^{-1} berechnet. In Anschluß daran haben sie verschiedene von L. Bloch, E. Bloch und Déjardin[5]) gemessene Argonlinien nach Tabellenwerten zu Multipletten zusammengeordnet, welche Termkombinationen im Quintettsystem des zweiten Funkenspektrums des Argons entsprechen sollen. Von den dem Ar III-Spektrum analogen Spektren ist das Bogenspektrum des Schwefels von Frerichs[6]), das Cl II-Spektrum von Murakawa[7]) analysiert worden.

Um zu einer Analyse des Ar III-Spektrums zu gelangen, habe ich die im folgenden beschriebenen Versuche mit einer elektrodenlosen Ringentladung und einer kondensierten Entladung im Geislerrohr ausgeführt, bei denen die Stärke der Anregung in weiten Grenzen variiert und das Spektrum bis ins weite Ultraviolett verfolgt wurde.

---

[1]) J. J. Hopfield u. G. H. Dieke, Phys. Rev. (2) **27**, 638, 1926.
[2]) J. C. Boyce u. K. T. Compton, Proc. Nat. Acad. **15**, 656, 1929.
[3]) S. C. Deb u. A. K. Dutt, ZS. f. Phys. **67**, 138, 1931.
[4]) M. N. Saha u. K. Majumdar, Ind. Journ. of Phys. **3**, 67, 1928.
[5]) L. Bloch, E. Bloch u. G. Déjardin, Ann. de phys. (10) **2**, 461, 1924.
[6]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **80**, 150, 1933.
[7]) K. Murakawa, ebenda **69**, 507, 1931.

Die Lichtquellen. Die elektrodenlose Ringentladung wurde in dem 21 mm weiten mittleren Teil des Entladungsgefäßes (Fig. 1) erzeugt, das von zehn Windungen Kupferrohr von 4 mm Durchmesser bei einer Ganghöhe von 10 mm umgeben war. Der kurze rohrförmige Ansatz wurde in die Bohrung der Abschlußplatte des Spaltrohres eingekittet. Die Form des Gefäßes gestattete eine gleichmäßige Ausfüllung des Öffnungswinkels des Spektrographen durch das Licht der äußeren Teile des Entladungsringes. Das Geislerrohr mit Aluminiumelektroden war ebenso wie das Ringentladungsgefäß aus gewöhnlichem Thüringer Glas. Der leuchtende Teil hatte einen Innendurchmesser von 10 mm und eine Länge von 130 mm. Es wurde „end on" beobachtet. Die kondensierte Entladung im Geislerrohr, welche eine größere Intensität lieferte als die Ringentladung, konnte nur im langwelligen Gebiet oberhalb von 1300 Å verwendet werden, in dem der Abschluß des Rohres durch eine Flußspatplatte möglich war. Im kurzwelligen Gebiet wurde der Spalt durch Eindringen der Entladung leicht verdorben, wodurch genaue Messungen unmöglich gemacht wurden. Beide Lichtquellen zeigten im langwelligen Gebiet annähernd dasselbe Spektrum.

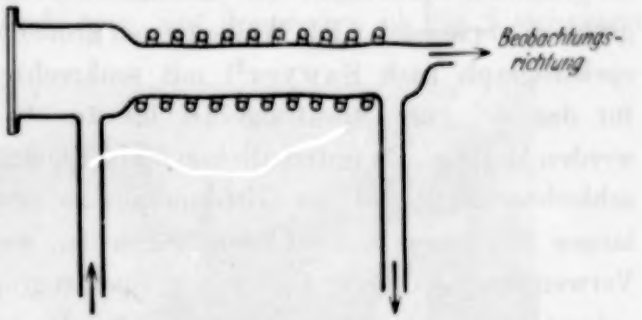


Fig. 1. Ringentladungsgefäß.

Die Kupferrohrspirale der Ringentladung bzw. das Geislerrohr, war mit einer Funkenstrecke und einer Kondensatorenbatterie aus Minosflaschen von insgesamt 13500 cm Kapazität in Serie geschaltet. Die Aufladung der Kondensatorenbatterie erfolgte mit Hilfe eines Röntgenhochspannungstransformators, welcher Spannungen bis zu 60 kV lieferte, über ein Gleichrichterventil. Die Höhe der Aufladung konnte durch die Funkenstrecke reguliert werden. Die Gleichrichtung des Sekundärstromes des Transformators ermöglichte es, die Funkenzahl (gewöhnlich 1 bis 3 Funken pro Sekunde) bequem zu regulieren und eine bei schneller Aufeinanderfolge der Funken immer vorhandene mit Gasabgabe der Gefäßwände verbundene Erwärmung der Entladungsrohre zu vermeiden.

Das Argongas wurde ohne vorherige Reinigung aus der Stahlbombe in ein Vorratsgefäß eingelassen, welches bis zu einem Druck von etwa einer Atmosphäre gefüllt wurde. Aus diesem wurde es durch das Entladungsrohr langsam abgepumpt. Der Druck des strömenden Gases konnte mit Hilfe

eines zwischen dem Vorratsgefäß und dem Entladungsrohr eingeschalteten Leyboldschen Nadelventils genau eingestellt und während der Dauer einer Aufnahme sehr konstant gehalten werden.

Zur spektralen Zerlegung diente ein leicht geritztes Konkavgitter aus Spiegelmetall von 101 cm Krümmungsradius vom National Physical Laboratory in London. Die Strichdichte betrug 571 Striche/mm. Es wurde im gesamten Spektralbereich einschließlich des sichtbaren in zwei Spektrographen verwendet. Für Wellenlängen größer als 600 Å wurde ein Vakuumspektrograph nach Sawyer[1]) mit senkrechtem Einfall benutzt, welcher für das sichtbare Spektralgebiet bis zu etwa 8000 Å leicht umjustiert werden konnte. Da unterhalb von 600 Å die Schwächung des Lichtes infolge schlechter Reflexion des Gittermetalls so groß war, daß selbst bei sehr langer Belichtung keine Linien erschienen, wurde für dieses Gebiet unter Verwendung desselben Gitters ein Spektrograph mit streifender Inzidenz gebaut. Solche Spektrographen sind für das kurzwellige Ultraviolett unter Ausnutzung der Totalreflexion kurzwelligen Lichtes in Vakuum gegen Metall bzw. Glas zuerst von Osgood, sodann von Siegbahn[2]) konstruiert worden. Die Siegbahnschen Spektrographen weisen einen hohen Grad von Vollkommenheit auf.

Bei der Konstruktion des Spektrographen war der Gesichtspunkt größtmöglicher Einfachheit verbunden mit größter Stabilität und Exaktheit in der Ausführung maßgebend. Das einzig zur Verfügung stehende obenerwähnte Metallgitter wurde in derselben Gitterfassung abwechselnd in dem Sawyerschen und in dem für kurze Wellenlängen gebauten Vakuumspektrographen benutzt. Der Spektrograph ist in Fig. 2 abgebildet. Der Winkel des streifenden Einfalls beträgt 10^0. An der an einem dicken Sperrholzbrett senkrecht befestigten 20 mm dicken Messingplatte ist eine horizontale Konsole angebracht. Auf dieser befindet sich das Gitter in dem Gitterhalter, der in einer Schlittenführung beweglich ist, sowie der Plattenhalter. Durch die an die senkrechte Messingplatte angeschraubten Rippen soll ein auch nur geringes Durchbiegen infolge der Wirkung des Atmosphärendruckes verhindert werden. Gußstücke, welche bei den bisher gebauten Vakuumspektrographen vielfach Verwendung gefunden haben, sind nicht verwendet worden, da sie nach den gemachten Erfahrungen infolge vorhandener Poren oft undicht sind. Über die Konsole mit dem Gitter und dem Plattenhalter wird die große Glasglocke von 35 cm Innendurchmesser geschoben.

---

[1]) R. A. Sawyer, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 305, 1927.

[2]) Vgl. A. Erikson u. B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 656, 1930; E. Ekefors, ebenda **71**, 53, 1931.

Zur Abdichtung ist an den Rand der Glocke ein 30 mm breiter, mit einer Fettrinne versehener Messingring angekittet, welcher mit Ramsayfett eingeschmiert wird. Zum Schutz gegen Licht dient das Gehäuse aus Zinkblech. Seine Ränder können mit Hilfe eines Stahlbandes lichtdicht angedrückt werden. Ein schwarzer Anstrich innerhalb des Spektrographen, welcher gegen kurzwelliges ultraviolettes Streulicht kaum nützt, wurde nicht angebracht, um das Vakuum nicht zu verschlechtern. Das Auspumpen des Spektrographen erfolgte durch einen auf den rechts in Fig. 2 sichtbaren

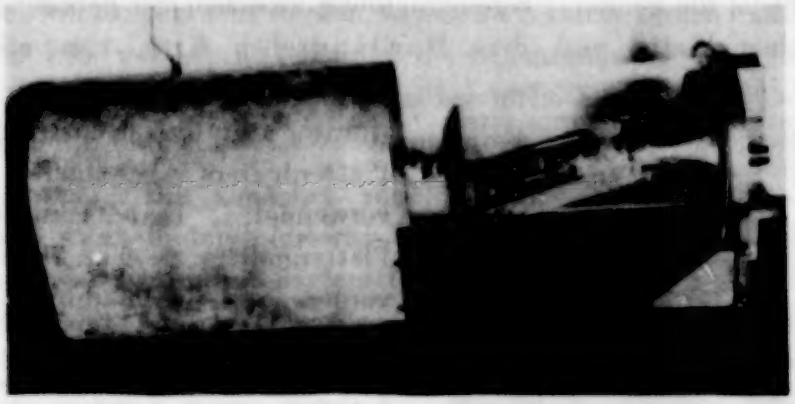


Fig. 2. Vakuumspektrograph mit streifendem Einfall.

Konus aufgesetzten Schliff mit Hilfe einer dreistufigen Gaedeschen Diffusionspumpe aus Stahl. Das Endvakuum von bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ mm wurde in etwa 20 Minuten erreicht.

Spalt. Als Spaltbacken wurden Rasierklingenstücke mit gutem Erfolg verwendet, welche nötigenfalls leicht durch neue ersetzt werden können. Ein mühesames Nachschleifen der Spaltbacken fällt auf diese Weise weg. Die beiden Rasierklingenstücke werden durch zwei festschraubbare schmale, senkrecht zur Spaltrichtung verlaufende Metallstreifen an die innere Seite der Abschlußplatte des Spaltrohres, in dessen Mitte sich eine runde konische Bohrung von 2,5 mm Durchmesser befindet, aufgedrückt. Die Einstellung der Spaltbacken erfolgt unter dem Mikroskop und wird bei einiger Übung schnell erreicht. Es wurde meist mit Spaltbreiten von 2 μ gearbeitet. Bei dieser Art der Anordnung bestand zwischen der Lichtquelle und dem Innern des Spektrographen eine Verbindung nur durch den 2,5 mm hohen Spalt. Trotzdem erwies sich eine besondere Abpumpvorrichtung hinter dem Spalt wegen der bei Vorhandensein von Gasresten innerhalb des Spektrographen eintretenden Schleierung der Platten als unentbehrlich. Durch

Anbringen eines zweiten 0,2 mm weiten Spaltes, welcher sich am Ende eines konischen Rohres in 5 mm Entfernung vom ersten Spalt befindet und Auspumpen des Raumes zwischen den beiden Spalten durch ein 20 mm weites Rohr mit Hilfe einer zweiten Stahldiffusionspumpe gelang es, bei einem Druck von 0,1 mm in der Lichtquelle ein Druckgefälle von 500 : 1 aufrechtzuerhalten und eine Schleierung der Platten durch die Gasreste gänzlich zu vermeiden.

Plattenhalter. Für die Erzielung genauer Meßergebnisse ist bei streifender Inzidenz die genaue Übereinstimmung zwischen der gebogenen photographischen Platte und dem Rowlandschen Kreis von allergrößter Wichtigkeit. Aus diesem Grunde wurde auf die Konstruktion des Plattenhalters besondere Sorgfalt verwendet. Den Hauptteil des Plattenhalters (s. Fig. 3) bildet die vordere, auf den Radius des Rowlandschen Kreises von 50,5 cm abgedrehte, aus einem Stück bestehende Messingplatte. Ihre zylinderförmige Fläche von 15 mm Höhe dient als Anlagefläche für die Platten, deren nach oben vorstehender Teil für das Spektrum frei bleibt. Die photographische Platte wird durch ein zweites, kreisförmig ausgedrehtes, bewegliches Messingstück unter Zwischenlage eines 4 mm dicken Gummistreifens durch drei Schrauben an die Anlagefläche angedrückt. Durch aufsetzbare Abdeckvorrichtungen konnte die obere bzw. untere Hälfte des vorstehenden Teiles der photographischen Platte abgeblendet werden, um zwei Spektren übereinander zu photographieren. Es wurden 0,3 bis 0,4 mm dicke Schumannplatten von Hilger von dem Format $8^1/_2 \times 10^1/_2$ cm² verwendet, welche aus Sparsamkeitsgründen in schmale Streifen von meist 12 mm Breite parallel der Längsseite zerschnitten wurden. Bei der benutzten Größe des Plattenhalters konnte das Spektrum nach langen Wellen bis etwa 1350 Å photographiert werden.

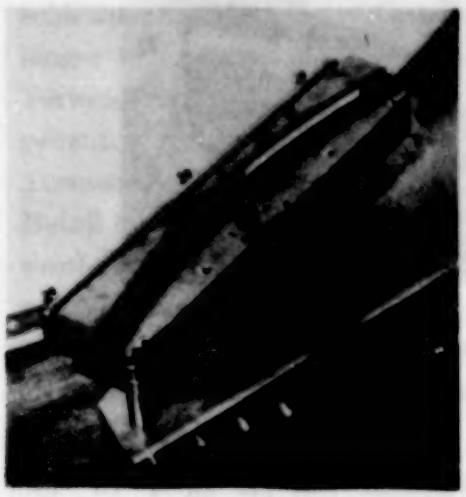


Fig. 3. Plattenhalter.

Geister. Bei vollständiger Ausfüllung eines Gitters der benutzten Größe entstehen bei streifendem Einfall im kurzwelligen Gebiet in unmittelbarer

Nähe von Linien bei starker Belichtung kräftige Geister, welche das Einstellen bei der Ausmessung erschweren und bei starken Linien eine einseitige Verbreiterung herbeiführen können. Wie Mack, Stehn und Edlén[1]) gezeigt haben, ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß bei zu großem Öffnungswinkel die Lage der äußersten Gitterstriche vom Rowlandschen Kreis merklich abweicht. Durch Abblenden des Gitters bis auf den mittleren Teil von 20 mm durch eine vor dem Gitter im Strahlengang befindliche Blende konnten diese Geistererscheinungen restlos zum Verschwinden gebracht werden, so daß auch starke Linien immer scharf erschienen. Eine wesentliche Erhöhung der Belichtungszeit erwies sich dabei nicht als notwendig. Übrigens werden bei nicht sehr starker Belichtung die Aufnahmen durch diese Erscheinung in keiner Weise beeinträchtigt.

Justierung. Die zunächst vorzunehmende Senkrechtstellung der Gitterfläche wurde dadurch erreicht, daß das Bild des Fadens eines in 1 m Entfernung vom Gitter befindlichen Taschenlämpchens in gleiche Höhe mit dem Faden selbst gebracht wurde. Die Einjustierung der Stellung der Gitterstriche konnte ebenfalls auf visuellem Wege erfolgen. Durch Drehung des Gitters in seiner Ebene wurde erreicht, daß die Höhe des sichtbaren Spektrums mit der Höhe des Fadens und des Fadenbildes zusammenfiel. Zur Erreichung gleichmäßiger Linienschärfe im gesamten Spektralbereich, insbesondere bei den kürzesten Wellenlängen, hat sich die genaue photographische Justierung des direkten Bildes als besonders wichtig erwiesen. Die vorläufige Einstellung erfolgte visuell, bis das auf eine in den Plattenhalter eingesetzte unbelichtete Platte entworfene Bild des Spaltes, welcher durch eine Punktlampe hell beleuchtet wurde, annähernd scharf erschien. Infolge des kleinen Öffnungswinkels des abbildenden Strahlenbündels wird das direkte Bild des Spaltes im sichtbaren Licht stark verbreitert. Es kann daher nur eine Einstellung auf die Beugungserscheinungen vorgenommen werden, welche wegen ihrer Feinheit und geringen Intensität nur photographisch gemacht werden kann. Als sehr zweckmäßig hat sich dabei die Verwendung eines Blaufilters erwiesen. Um die genaue Einstellung der Parallelstellung des Spaltes zu den Gitterstrichen zu ermöglichen, wurde an das Spaltrohr ein spitz zulaufender Hebelarm von etwa 30 cm Länge angeschraubt, dessen Stellung an einer Millimeterskale abgelesen werden konnte. Photographische Aufnahmen im Vakuumgebiet waren nur zur Einstellung der Neigung des Plattenhalters erforderlich, welche nach wenigen

[1]) J. E. Mack, J. R. Stehn u. B. Edlén, Journ. Opt. Soc. Amer. **22**, 243, 1932.

Aufnahmen gelang. Bei Neujustierung des Spektrographen nach erfolgter Erneuerung des Spaltes oder Wiedereinsetzen des Gitters genügten photographische Aufnahmen des direkten Bildes. Vakuumaufnahmen waren nicht erforderlich.

Auswertung der Aufnahmen. Die Platten wurden mit Hilfe eines Abbeschen Komparators vermessen. Die Art der Auswertung unterschied sich von der bisher bei Aufnahmen mit streifender Inzidenz angewandten, in der Arbeit von Ekefors[1]) genau beschriebenen Methode, denn bei der Einordnung von Linien kommt es darauf an, Wellenlängen von meist weit voneinander entfernter Linien zu bestimmen. Zur vorläufigen Schätzung der Wellenlängen genügt eine ganz primitive Eichkurve auf Millimeterpapier.

Die bekannte Formel für die Wellenlänge

$$\lambda = e \sin \varphi - e \sin\left(\varphi - \frac{x}{R}\right), \tag{1}$$

in welcher e die Gitterkonstante, φ den Einfallswinkel gegen die Normale, R den Radius des Gitters und x den Abstand der Linie vom direkten Bilde längs des Rowlandschen Kreises bedeutet, gestattet in der Umgebung des einer bestimmten Wellenlänge λ_0 entsprechenden x_0 die Reihenentwicklung

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{A}{R}(x - x_0) + \frac{B}{R^2}(x - x_0)^2 - \frac{A}{R^3}(x - x_0)^3 - \frac{B}{R^4}(x - x_0)^4 + \cdots, \tag{2}$$

wo

$$A = e \cos\left(\varphi - \frac{x_0}{R}\right), \quad B = e \sin\left(\varphi - \frac{x_0}{R}\right)$$

gesetzt ist. Da die Koeffizienten der ungeraden bzw. geraden Potenzen von $x - x_0$ sich, abgesehen vom wechselnden Vorzeichen, nur durch den Faktor $1/R^2$ voneinander unterscheiden, läßt sich der Fehler, welcher entsteht, wenn man sich auf eine endliche Anzahl von Gliedern beschränkt, leicht abschätzen. So genügen zur Berechnung der Wellenlängen auf 0,001 Å genau die Glieder einschließlich der dritten Potenz, solange man sich auf ein Intervall $|x - x_0|$ von etwa 15 mm beschränkt. Da sich innerhalb eines solchen Abschnittes auf der Platte immer geeignete Normallinien finden, wurde gewöhnlich mit der Rechenmaschine zwischen vier Normallinien kubisch interpoliert. Die Koeffizienten wurden durch Lösung der drei linearen Gleichungen mit drei Unbekannten berechnet. Sie zeigten

[1]) E. Ekefors, l. c.

die zu erwartende Abstufung in der Größe mit dem entsprechenden Vorzeichen.

Als Normalien wurden die Funkenlinien von Sauerstoff, Stickstoff und Kohle benutzt, deren Wellenlängen von Bowen und Ingram[1]) genau gemessen worden sind und die in genügender Anzahl in der Ringentladung in Argon auftraten. Zur Prüfung der Auswertungsmethode wurden sie untereinander und mit den höheren Ordnungen der He II-Linien, sowie mit den von Paschen[2]) an die theoretisch berechneten Wellenlängen der He II-Linien angeschlossenen Bogenlinien des Heliums verglichen. Auch zwischen Linien verschiedener Ordnungen ergab sich sehr gute Übereinstimmung. Der Unterschied zwischen den auf verschiedenen Platten gemessenen Wellenlängen derselben Linien war ebenfalls niemals größer als $\pm$ 0,05 Å, auch dann nicht, wenn zwischen den beiden Aufnahmen eine Neujustierung vorgenommen und die Lage des Spektrums durch Drehung des Gitters um die Vertikalachse absichtlich ein wenig verschoben worden war. Daher konnte auf die Aufstellung einer Korrektionskurve mit Hilfe bekannter Wellenlängen verzichtet werden. Die Wellenlängen der in zweiter Ordnung gemessenen Linien dürften auf $\pm$ 0,03 Å genau sein.

Es zeigte sich, daß die Stärke der Anregung vom Gasdruck in viel höherem Maße abhängt als von der Spannung. In der Ringentladung erschien beispielsweise das von Boyce und Compton[1]) gefundene Triplett $\lambda\lambda$ 853,53; 846,79; 843,12 des Ar IV-Spektrums bei einem Druck von 0,02 mm bereits bei 25 kV sehr stark, während bei 0,15 mm und Spannungen bis zu 45 kV selbst die Ar II-Linien sehr schwach, die Linien des Bogenspektrums dagegen mit großer Intensität auftraten. Es ist also geringe Höhe und Konstanthaltung des Druckes für das Auftreten höherer Funkenspektren und ihre Analyse sehr wichtig. Gewöhnlich wurde bei einem Druck von 0,055 mm gearbeitet. Durch Änderung der Länge der Funkenstrecke und Nebeneinanderphotographieren der Spektren konnten die zusammengehörigen Linien erkannt werden.

Kondensierte Entladungen besitzen die bekannte Eigenschaft, daß in ihnen gewisse bevorzugte Linien sehr stark, andere aber, insbesondere höhere Serienglieder, gar nicht auftreten. Obgleich in den verwendeten Lichtquellen nur einige von den theoretisch zu erwartenden Ar III-Liniengruppen beobachtet wurden, war durch Heranziehung des Bogenspektrums

---

[1]) I. S. Bowen u. S. B. Ingram, Phys. Rev. (2) **28**, 444, 1926; I. S. Bowen, ebenda **29**, 231, 1927.

[2]) F. Paschen, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1929, S. 662, Nr. 30.

des Schwefels und des Cl II-Spektrums und Anwendung des Gesetzes der irregulären Dublette[1]) möglich, die gefundenen Multiplette mit Sicherheit einzuordnen und das Termschema zu einem großen Teil festzulegen.

Die eingeordneten Linien sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Außerdem sind dort zwei auffällige Triplette angeführt, die fraglos dem Ar III-Spektrum angehören, deren sichere Deutung aber noch nicht gegeben werden kann. Die Terme, bei denen keine Bezeichnung des Termsystems beigefügt ist, gehören zum ^4S-System. Die angegebenen Intensitäten sind nur innerhalb enger Bereiche miteinander vergleichbar.

Die in Tabelle 2 angeführten Termwerte sind nach den aus den Wellenzahlen der Linien berechneten Differenzen zwischen den $4\,S$- und den $5\,S$-Termen festgelegt. Der Wert des Grundterms 329975,6 cm^{-1} dürfte sich von dem genauen Termwert nicht um mehr als 2% unterscheiden. Er entspricht einer Ionisierungsspannung von $40{,}7_2$ Volt. Für die Ionisierungsspannung $Ar \rightarrow Ar^{+++}$ hat Bleakney[2]) mit Hilfe der Methode des Massenspektrographen den Wert 88 ± 1 Volt erhalten. Unter Zugrundelegung des für Ar^{++} gewonnenen obigen Wertes von 40,7 Volt und der den bekannten Grundtermen von Ar und Ar^{+} entsprechenden Ionisierungsspannungen ergibt sich für die Ionisierungsspannung $Ar \rightarrow Ar^{+++}$ der spektroskopische Wert 84,1 Volt. Der Bleakneysche Wert von 88 Volt steht aber, wie eine genaue Betrachtung seiner Kurven zeigt, zu der spektroskopisch berechneten Ionisierungsspannung nicht in Widerspruch.

Die Auffindung der zum Quintettsystem gehörigen Multiplette, insbesondere der P—D-Kombinationen gelang infolge ihres charakteristischen Aussehens recht leicht. Durch Anwendung des Gesetzes der irregulären Dublette auf die Termkombination $4s\,^5S - 4p\,^5P$ in der Reihe S I, Cl II, Ar III wird die Richtigkeit der getroffenen Einordnung bestätigt. Hingegen ergibt sich für die Linien $4p\,^5P - 4d\,^5D$ keine Proportionalität der Frequenz, solange man an der von Frerichs bei Schwefel getroffenen Zuordnung der Hauptquantenzahlen festhält. Frerichs weist aber selbst

---

[1]) Das Gesetz der irregulären Dublette kann nicht nur auf erlaubte Kombinationen zweier Terme angewendet werden, sondern auch auf Kombinationen, die nach dem Auswahlprinzip verboten sind. Es ist auch auf Kombinationen zweier Terme verschiedener Termsysteme anwendbar, wenn die den Grenzen dieser Termsysteme entsprechenden Zustände des nächsthöheren Ions ihrerseits gleiche Hauptquantenzahlen besitzen, weil dann der Abstand der Seriengrenzen eine lineare Funktion der Kernladungszahl ist. Für die Seriengrenzen ^4S, ^2D und ^2P des Ar III-Spektrums ist diese Voraussetzung erfüllt.

[2]) W. Bleakney, Phys. Rev. (2) **36**, 1303, 1930.

darauf hin, daß bei seiner Zuordnung die Schwierigkeit entsteht, daß die tiefsten *D*-Terme anscheinend nicht auffindbar sind. Wird die Termbezifferung in der Weise abgeändert, daß die Hauptquantenzahl in der

Tabelle 1.

Intensität	Wellenlänge [1])	Wellenzahl	Einordnung
15	3515,08	28448,84	$4s\,{}^3S_1 - 4p\,{}^3P_1$
20	3512,01	28473,72	$4s\,{}^3S_1 - 4p\,{}^3P_2$
5	3510,23	28488,17	$4s\,{}^3S_1 - 4p\,{}^3P_0$
20	3359,52	29766,14	—
25	3345,77	29888,49	—
25	3337,20	29965,24	—
25	3312,21	30191,32	$4s\,{}^5S_2 - 4p\,{}^5P_1$
30	3302,82	30277,18	$4s\,{}^5S_2 - 4p\,{}^5P_2$
35	3286,81	30424,60	$4s\,{}^5S_2 - 4p\,{}^5P_3$
0	2425,37	41230,83	$4p\,{}^5P_3 - 4d\,{}^5D_2$
2	2425,14	41234,73	$4p\,{}^5P_3 - 4d\,{}^5D_3$
12	2424,81	41240,34	$4p\,{}^5P_3 - 4d\,{}^5D_4$
0	2416,78	41377,37	$4p\,{}^5P_2 - 4d\,{}^5D_1$
3	2416,68	41379,08	$4p\,{}^5P_2 - 4d\,{}^5D_2$
6	2416,48	41382,51	$4p\,{}^5P_2 - 4d\,{}^5D_3$
0	2411,90	41461,09	$4p\,{}^5P_1 - 4d\,{}^5D_0$
2	2411,82	41462,47	$4p\,{}^5P_1 - 4d\,{}^5D_1$
1	2411,71	41464,36	$4p\,{}^5P_1 - 4d\,{}^5D_2$
2	2303,55	43411,25	$4p\,{}^3P_0 - 5s\,{}^3S_1$
10	2302,78	43425,77	$4p\,{}^3P_2 - 5s\,{}^3S_1$
8	2301,46	43450,68	$4p\,{}^3P_1 - 5s\,{}^3S_1$
10	2177,90	45915,79	$4p\,{}^5P_3 - 5s\,{}^5S_2$
9	2170,88	46064,27	$4p\,{}^5P_2 - 5s\,{}^5S_2$
7	2166,82	46150,58	$4p\,{}^5P_1 - 5s\,{}^5S_2$
5	1836,42	54453,78	—
3	1839,43	54364,66	—
2	1843,19	54253,77	—
1	1675,66	59677,97	$3d\,{}^5D_2 - 4p\,{}^5P_1$
3	1675,58	59680,83	$3d\,{}^5D_{0,1} - 4p\,{}^5P_1$
3	1673,47	59756,08	$3d\,{}^5D_3 - 4p\,{}^5P_2$
2	1673,28	59762,86	$3d\,{}^5D_2 - 4p\,{}^5P_2$
0	1673,19	59766,08	$3d\,{}^5D_1 - 4p\,{}^5P_2$
7	1669,71	59890,64	$3d\,{}^5D_4 - 4p\,{}^5P_3$
2	1669,32	59904,63	$3d\,{}^5D_3 - 4p\,{}^5P_3$
0	1669,13	59911,45	$3d\,{}^5D_2 - 4p\,{}^5P_3$
5	558,361	179092,7	$3p\,{}^3P_0 - 4s\,{}^3S_1$
5	556,935	179554,2	$3p\,{}^3P_1 - 4s\,{}^3S_1$
5	553,486	180673,0	$3p\,{}^3P_2 - 4s\,{}^3S_1$
3	512,773	195018,1	$3p\,{}^3P_0 - 4s\,({}^2D)\,{}^3D_1$
3	511,575	195474,8	$3p\,{}^3P_1 - 4s\,({}^2D)\,{}^3D_1$
5	511,515	195497,7	$3p\,{}^3P_1 - 4s\,({}^2D)\,{}^3D_2$
3	508,666	196592,7	$3p\,{}^3P_2 - 4s\,({}^2D)\,{}^3D_1$
5	508,606	196615,9	$3p\,{}^3P_2 - 4s\,({}^2D)\,{}^3D_2$
8	508,440	196680,0	$3p\,{}^3P_2 - 4s\,({}^2D)\,{}^3D_3$

[1]) Bei den in Luft gemessenen Linien sind die Wellenlängen auf Vakuum reduziert.

Tabelle 2. Termtabelle des Ar III-Spektrums.

		Grenze: $3s^2\,p^3\,{}^4S = 0$	Grenze: $3s^2\,p^3\,{}^2D$	Grenze: $3s^2\,p^3\,{}^2P$
$3\,s^2\,3\,p^3$	$3\,p$	$^5P_3$: 329975,6 $^5P_1$: 328857,2 $^5P_0$: 328398,1	$^1D_2$: —	$^1S_0$: —
	$3\,d$	$^5D_{0,1}$: 185840,94 $^5D_2$: 185837,90 $^5D_3$: 185831,10 $^5D_4$: 185817,11 $^3D_{1,2,3}$: —	—	—
	$4\,s$	$^5S_2$: 156351,25 $^3S_1$: 149302,57	$^3D_1$: 133382,9 $^3D_2$: 133359,8 $^3D_3$: 133295,7	—
	$4\,p$	$^5P_1$: 126159,93 $^5P_2$: 126011,75 $^5P_3$: 125926,16 $^3P_1$: 120853,73 $^3P_2$: 120828,83 $^3P_0$: 120814,35	—	—
	$4\,d$	$^5D_0$: 84698,84 $^5D_1$: 84697,46 $^5D_2$: 84695,66 $^5D_3$: 84691,99 $^5D_4$: 84686,38 $^3D_{1\,2\,3}$: —	—	—
	$5\,s$	$^5S_2$: 80009,35 $^3S_1$: 77403,04	—	—
$3\,s\,3\,p^4$	$3\,p$		P_2: 216175[1]) P_1: 215172 P_0: 214644	

Termfolge $nd\,^5D$ fortlaufend um eine Einheit verkleinert wird, so daß der von Frerichs mit $5d\,^5D$ bezeichnete Term als $4d\,^5D$-Term zu betrachten ist, so sieht man, daß das Gesetz der irregulären Dublette sehr gut erfüllt ist. Dieselbe Änderung in der Zuordnung der Hauptquantenzahlen bei Schwefel ist auch im Triplettsystem vorzunehmen, da sich die entsprechenden Termwerte in beiden Termsystemen immer nur wenig voneinander unterscheiden. Die Schwierigkeit, auf die Frerichs hingewiesen hat, wird dann auch für das Triplettsystem behoben. Die D-Terme des Schwefelbogenspektrums sind also nahezu wasserstoffähnlich. In der Reihe S I, Cl II, Ar III findet ein schneller Abfall der effektiven Quantenzahlen der

[1]) Mit Hilfe der von Hopfield und Dieke gemessenen PP'-Gruppe berechnet.

D-Terme statt. Von der von Deb und Dutt gegebenen Einordnung ist nur die des auffälligen Tripletts $\lambda\lambda$ 3312,21; 3302,82; 3286,81 bestätigt worden. Im übrigen hat sie sich nicht als richtig erwiesen.

Im kurzwelligen Gebiet sind die beiden in Fig. 4 vergrößert reproduzierten Multipletten[1]) gefunden worden, welche die aus der Hopfield-Dieckeschen PP'-Gruppe bekannten Aufspaltungen des Grundterms zeigen. Aus der Schärfe der Linien des Tripletts geht hervor, daß es sich zweifellos um die Kombination $3\,p\,{}^3P_{0,1,2} - 4\,s\,{}^3S_1$ handelt. Das Sextett muß als $3\,p\,{}^3P - 4\,s\,({}^2D)\,{}^3D$ gedeutet werden. Diese Auffassung findet durch die Anwendung des Gesetzes der irregulären Dublette auf die Termdifferenzen $4p^3P - 4s({}^2D)^3D$ bzw. $4s^3S - 4s({}^2D)^3D$, welche sich aus den Linienfrequenzen leicht berechnen lassen, ihre Bestätigung. Die zu erwartende Kombination des Grundterms mit dem $3\,d\,{}^3D$-Term ist nicht gefunden worden. Die Wellenlängen der entsprechenden Linien müßten kleiner sein als der Termdifferenz $3p^3P - 3d^5D$ entspricht, welche dem Gesetz der irregulären Dublette genügt. Hiernach müßte die Liniengruppe in der Gegend von 650 Å liegen. Doch sind in diesem verhältnismäßig linienarmen Gebiet selbst auf stark belichteten Platten keine Anzeichen solch eines Multipletts vorhanden. Eine Absorption im Kontinuum des Argonatoms ist wegen des geringen Gasdruckes im Entladungsgefäß unwahrscheinlich. Gegen diese Annahme spricht auch der Umstand, daß viele in diesem Spektralbereich liegende Linien, bei geeigneter Anregung auch Ar II-Resonanzlinien, sehr intensiv erschienen. Kombinationen des $4\,p\,{}^3P$-Terms mit dem $3\,d\,{}^3D$-Term und anderen, höher gelegenen ${}^3D$-Termen waren ebenfalls nicht zu finden.

Das Fehlen von Kombinationen mit höher gelegenen Termen ist vermutlich auf die Art der Entladungen und die dabei vorhandenen elektrischen Felder zurückzuführen. Insbesondere müßten die höheren Glieder der ersten Nebenserie des Quintettsystems unbedingt aufgefallen sein. Es fehlte aber schon vom zweiten Gliede jede Spur, obgleich das Multiplett $4\,s\,{}^5S - 4\,d\,{}^5D$ meist sehr stark überbelichtet erschien. Die obige Erklärung wird durch die Tatsache nahegelegt, daß, wie Kuhn[2]) zeigen konnte, bei Absorption im elektrischen Felde die höheren Glieder einer Serie ver-

---

[1]) Diese Aufnahmen sind ohne Abblendung des Gitters gemacht worden. Die Aufnahmen, auf welchen die Geister in der Nachbarschaft der Linien vollständig fehlen, eignen sich nicht so gut zur Reproduktion, da sie auf alten Schumannplatten gemacht worden sind.

[2]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **61**, 805, 1930.

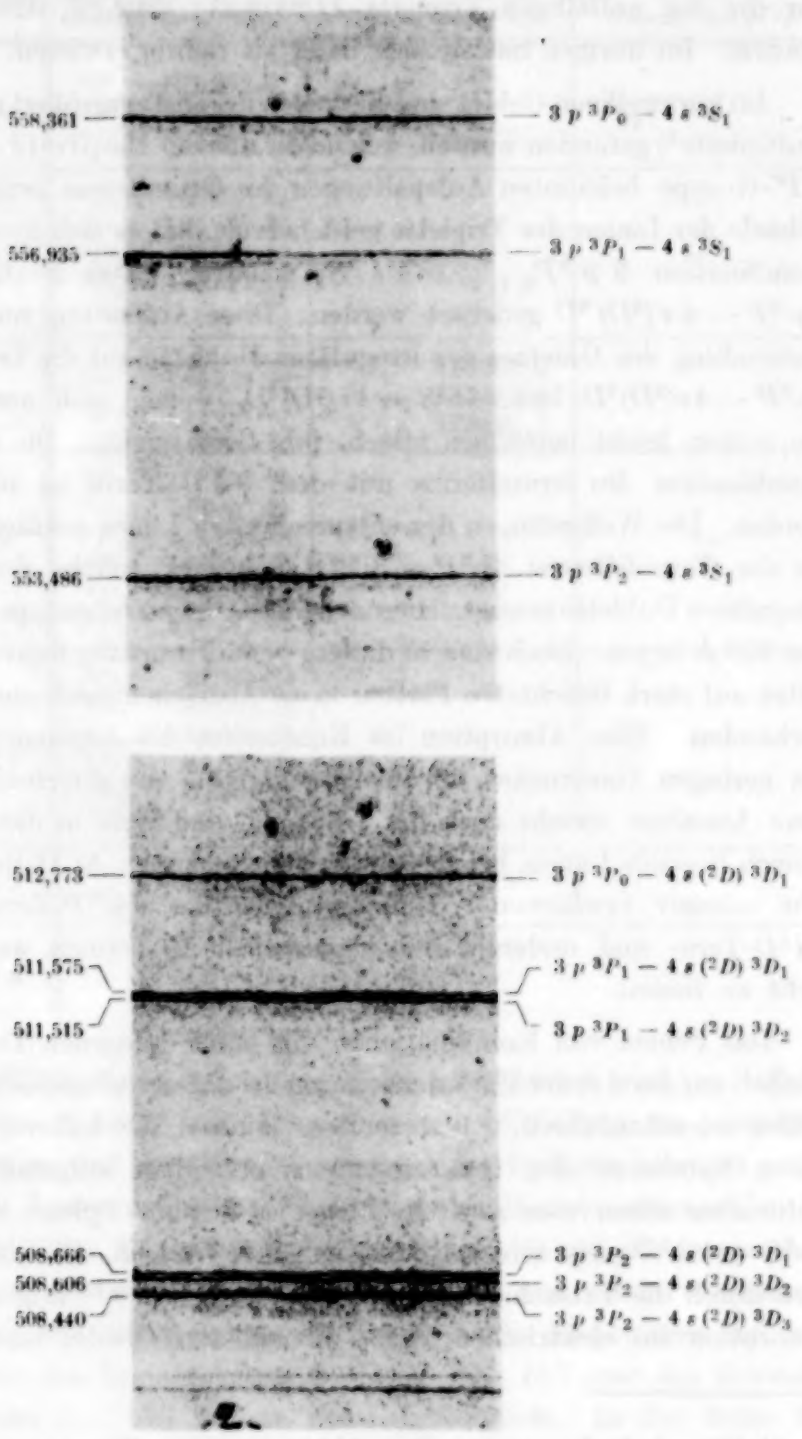


Fig. 4.
Multiplette im kurzwelligen Gebiet.
35 fache Vergrößerung 2. Ordnung.

schwinden. Auch nach der quantenmechanischen Theorie[1]) ist ein Abreißen höherer Serienglieder in starken elektrischen Feldern zu erwarten.

Die Tatsache, daß im Triplettsystem sogar die Kombination des tiefsten D-Terms mit dem Grundterm in kondensierter Entladung nicht beobachtet wird, was auch bei Cl II nach den Ergebnissen von Bowen[2]) und Murakawa der Fall zu sein scheint, legt die Vermutung nahe, daß dieser Term aus irgendwelchen Gründen bei den vorhandenen Versuchsbedingungen eine besonders geringe Stabilität besitzt.

Nach den gemachten Erfahrungen hat sich die Ringentladung als Lichtquelle zur Erzeugung höherer Funkenspektren ebenso wie der Vakuumfunken zu einer vollständigen Analyse einzelner Funkenspektren als wenig geeignet erwiesen. Sie erfüllt im wesentlichen nur den Zweck, bestimmte Liniengruppen bei mehreren Elementen bis zu höheren Ionisierungsstufen zu verfolgen. Sie gestattet aber verhältnismäßig leicht, die Spektren verschiedener Ionisierungsstufen voneinander zu trennen. Aus diesem Grunde ist sie dem Vakuumfunken überlegen, bei dem die Durchschlagsspannung in weiten Grenzen variiert. Sie ermöglicht außerdem auch bei Metalldämpfen ein störungsfreies Arbeiten, da ein Zuwachsen des Spaltes durch Gegenströmen von Edelgas unter geringem Druck vermieden werden kann. In der Stärke der Anregung steht sie dem Vakuumfunken kaum nach. In einem Quarzrohr, welches Calciummetall enthielt und durch eine induktionsfreie Heizwicklung erhitzt wurde, ließ sich die bekannte PP'-Gruppe des Ca V-Spektrums schon während weniger Induktionsstöße photographieren.

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit ist von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Bewilligung eines Forschungsstipendiums und von Geldmitteln zur Anschaffung von Apparaten ermöglicht worden. Ich möchte der Notgemeinschaft auch an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank ausdrücken. Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen hat in dankenswerter Weise das Argon zur Verfügung gestellt. Herrn W. Grotrian bin ich für sehr wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet. Der beschriebene Vakuumspektrograph ist in der Werkstatt des Observatoriums unter Leitung des Hilfswerkmeisters W. Herrmann in ausgezeichneter Weise angefertigt worden.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, Mai 1933.

---

[1]) C. Lanczos, ZS. f. Phys. **62**, 518, 1930.
[2]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 34, 1928.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Elektronenmikroskopische Beobachtungen an der Barium-Aufdampfkathode.

Von **E. Brüche** und **H. Johannson** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1933.)

Bei einer mit Barium bedampften, grobkristallinen Nickelfläche traten im Emissionsbild die Korngrenzen verbreitert hervor.

Mit unserem elektrischen Elektronenmikroskop hatten wir bereits Bariumoxydkathoden[1]), thoriertes Wolfram[2]) und reines Wolfram[2]) untersucht. Von den Ergebnissen sei hervorgehoben: Das Wandern der Emission bei Oxydkathoden („negatives Bild" usw.), das Fließen emittierender Substanz (dünne Schichten usw.) bei thoriertem Wolfram, die verschieden starke Emission der verschieden geschnittenen Kristalle bei reinem Wolfram[3]). Inzwischen sind die Untersuchungen auf Kathoden ausgedehnt worden, die durch Aufdampfen von metallischem Barium auf eine Nickelfläche erhalten wurden[4]). Wir haben dabei einige uns noch unbekannte Erscheinungen erhalten, die hier kurz mitgeteilt seien.

Als die im Vakuum mit Bariumdampf beschlagene Nickelfläche, auf die *vorher* ein Gitter eingeritzt worden war, auf dunkle Rotglut angeheizt wurde, zeigte sich bei 70facher Vergrößerung[5]) Fig. 1. Die Emission in den Strichen war außerordentlich kräftig, lange bevor die übrige Kathodenfläche überhaupt zu emittieren begonnen hatte. Ferner zeigte sich unabhängig von den eingekratzten Strichen eine Äderung in schwacher Emission.

Nach kurzem Brennen ohne weitere Temperaturerhöhung hatte sich das Bild stark geändert, wie es Fig. 2 erkennen läßt. Die eingekratzten Striche und die Kathodenfläche emittierten nun fast gleichmäßig, die Äderung dagegen nicht mehr, sondern zeigte sich — ohne Rücksicht auf die Kreuzung der Striche — als dunkle Streifen.

---

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Naturw. **20**, 49, 353, 1932. Ann. d. Phys. **15**, 145, 1932. Vgl. auch M. Knoll, F. G. Houtermans u. W. Schulze, ZS. f. Phys. **78**, 340, 1932.

[2]) E. Brüche u. H. Johannson, Phys. ZS. **33**, 898, 1932.

[3]) Vgl. auch H. Seemann, ZS. f. Phys. **79**, 742, 1932.

[4]) W. Espe, ZS. f. techn. Phys. **10**, 489, 1929.

[5]) Der Abstand der beiden vertikalen Striche auf der Kathode war 0,15mm.

Wir haben die Kathode in diesem Stadium, das sich nicht mehr zu ändern schien[1]), aus der Apparatur entfernt und mit Lupe und Mikroskop

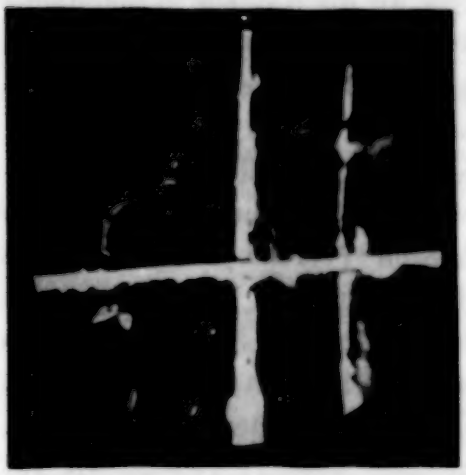


Fig. 1 [2]).
Elektromikroskopische Bilder (Vergr. 70 fach) einer Barium-Aufdampf-Kathode beim Anheizen.

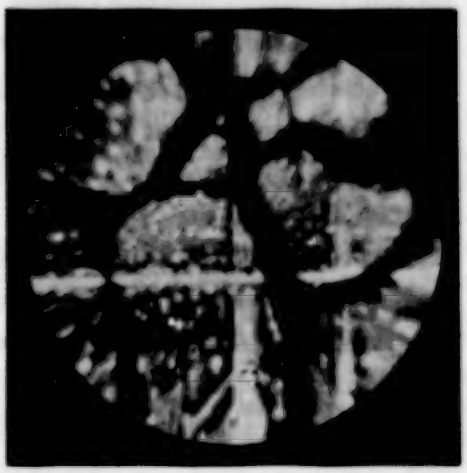


Fig. 2.
nach längerem Brennen.

betrachtet. Gegenüber den eingekratzten Strichen waren die Adern zunächst nicht zu erkennen. Erst bei genauerer Betrachtung schienen uns leichte Farbunterschiede in der aufgedampften Schicht (bläuliche Streifen in rötlichem Felde) auf die Adern hinzuweisen. Als wir dann die Kathode anätzten, erhielten wir sehr deutlich eine mit dem elektronenmikroskopischen Bilde übereinstimmende Oberflächenstruktur (Fig. 3), die sich im einzelnen von dem elektronenmikroskopischen Bilde dadurch unterschied, daß die Adern wesentlich schmaler waren und sich außerdem einige Adern mehr zeigten.

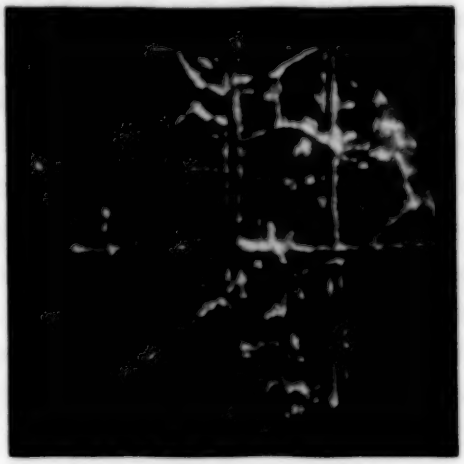


Fig. 3. Lichtbild der angeätzten Kathode.

Damit ist bewiesen, daß die Fugen zwischen den einzelnen Kristallen der Metallkathode (Korngrenzen) auf die Emissionsfähigkeit einer aufge-

[1]) Am nächsten Morgen zeigte sich beim Anheizen nochmals sehr kurzzeitig Fig. 1. Später konnten wir dieses Bild bei vorliegender Kathode nicht mehr reproduzieren.

[2]) Daß der horizontale Strich etwas schief steht, ist durch das Hörfeld eines Hufeisenmagneten bedingt, der bei der Aufnahme zu entfernen vergessen worden war.

dampften Schicht einen wesentlichen Einfluß ausüben können. Dieser Einfluß ist nicht auf die Korngrenzen selbst beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf das seitwärts liegende Gebiet. Je länger wir die Kathode in Benutzung haben, um so breiter werden die um die Korngrenzen liegenden emissionsfreien Gebiete, deren große Breite übrigens auch im erwähnten Farbenunterschied auf der unangeätzten Kathode zu erkennen war.

Es dürfte vor dem Vorliegen weiteren experimentellen Materials verfrüht sein, zu diskutieren, ob es sich bei der Bildung und dem Wachsen der Adern um physikalische Erscheinungen (Verdampfung, Kapillarkräfte usw.) oder um chemische Effekte (Oxydation, Vergiftung durch Verunreinigungen an den Korngrenzen usw.) handelt. Wir können noch nicht einmal sagen, ob die beobachteten Erscheinungen dadurch bedingt sind, daß die Emissionsfähigkeit nahe den Korngrenzen verändert ist, oder dadurch, daß die Metallfläche den Bariumdampf verschieden gut angenommen hat[1]).

Berlin-Reinickendorf, Mai 1933.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Eine inzwischen untersuchte Barium-Acid-Kathode zeigte nicht die hier beschriebenen Erscheinungen. Vielmehr traten nach längerem Brennen die einzelnen Kristalle der Nickelunterlage in verschieden starker Emission hervor, ähnlich wie wir es bereits bei Wolfram beobachtet hatten.

Über Thermo- und Voltaspannungen des Kupferoxyduls.

Von **G. Mönch** und **St. Stechhöfer** in Erlangen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1933.)

An den zwei freien, ungleich temperierten Enden eines isoliert aufgestellten, polykristallinen Cu_2O-Stückes wird ein Spannungsunterschied von 0,5 Volt für 100° Temperaturdifferenz gemessen. Die Feststellung dieser Potentialdifferenz erfolgt durch statische Spannungsmessungen zwischen zwei Metallplatten, die den Enden des Cu_2O-Stückes gegenüberstehen und mit ihnen durch eine ionisierte Gasstrecke leitend verbunden sind. Die Ionisierung erfolgt durch ein radioaktives Präparat. Der gemessene Spannungsunterschied ergibt sich als Summe zweier Effekte, der Thermokraft und der Voltaspannungsdifferenz. Beide Größen lassen sich zu 0,1 und 0,38 Volt, zusammen also zu 0,48 Volt für 100° Temperaturdifferenz berechnen. Die Messung ergibt in Übereinstimmung mit der Berechnung 0,5 Volt für 100° Temperaturunterschied.

Fragestellung. Nach der theoretischen Berechnung[1]) erscheint die Thermospannung für die Kette Metall—Cu_2O (Halbleiter)—Metall im wesentlichen durch die temperaturbedingte Verschiedenheit der Elektronenkonzentration innerhalb des Kupferoxyduls bestimmt zu sein. Die zwischen den am Cu_2O befestigten Metalldrähten gemessene Spannung müßte demnach schon an den ungleich erwärmten Enden eines isoliert befestigten Cu_2O-Stückes ohne irgendeinen metallischen Kontakt feststellbar sein.

Eine Beobachtung, die hierfür spricht, wurde kürzlich von Rupp[2]) mitgeteilt. Als Versuchsstoffe dienten Bleiglanz- und Cupriteinkristalle.

Da eine Thermospannung am Thermoelement Metall—polykristallines Cu_2O—Metall von der Größe 1 mV/Grad[3]) bekannt ist, so wird sich der Effekt auch am polykristallinen Cu_2O beobachten lassen. Die Verwendung kristalliner Platten bietet sogar gewisse Vorteile. Die fast beliebige Größe der Versuchsplatten erleichtert einmal die quantitative Messung der Thermospannung, andererseits aber auch die Bestimmung der elektrischen Konstanten, wie Elektronenkonzentration und Ablösearbeit [im Koenigsbergerschen Sinne[4])] aus dem Halleffekt.

Diese zwei Materialkonstanten sind in der theoretischen Beziehung, die eine Gesetzmäßigkeit zwischen Thermospannung und Verschiedenheit der Stoffproben zum Ausdruck bringt, enthalten. Sie ermöglichen somit einen Vergleich der Messung mit der theoretischen Aussage.

---

[1]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **83**, 247, 1933.
[2]) E. Rupp, ebenda **80**, 483, 1933.
[3]) W. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **7**, 183, 1930.
[4]) J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, Phys. ZS. **7**, 570, 1906.

dampften Schicht einen wesentlichen Einfluß ausüben können. Dieser Einfluß ist nicht auf die Korngrenzen selbst beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf das seitwärts liegende Gebiet. Je länger wir die Kathode in Benutzung haben, um so breiter werden die um die Korngrenzen liegenden emissionsfreien Gebiete, deren große Breite übrigens auch im erwähnten Farbenunterschied auf der unangeätzten Kathode zu erkennen war.

Es dürfte vor dem Vorliegen weiteren experimentellen Materials verfrüht sein, zu diskutieren, ob es sich bei der Bildung und dem Wachsen der Adern um physikalische Erscheinungen (Verdampfung, Kapillarkräfte usw.) oder um chemische Effekte (Oxydation, Vergiftung durch Verunreinigungen an den Korngrenzen usw.) handelt. Wir können noch nicht einmal sagen, ob die beobachteten Erscheinungen dadurch bedingt sind, daß die Emissionsfähigkeit nahe den Korngrenzen verändert ist, oder dadurch, daß die Metallfläche den Bariumdampf verschieden gut angenommen hat[1]).

Berlin-Reinickendorf, Mai 1933.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Eine inzwischen untersuchte Barium-Acid-Kathode zeigte nicht die hier beschriebenen Erscheinungen. Vielmehr traten nach längerem Brennen die einzelnen Kristalle der Nickelunterlage in verschieden starker Emission hervor, ähnlich wie wir es bereits bei Wolfram beobachtet hatten.

Über Thermo- und Voltaspannungen des Kupferoxyduls.

Von **G. Mönch** und **St. Stechhöfer** in Erlangen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1933.)

An den zwei freien, ungleich temperierten Enden eines isoliert aufgestellten, polykristallinen Cu_2O-Stückes wird ein Spannungsunterschied von 0,5 Volt für 100° Temperaturdifferenz gemessen. Die Feststellung dieser Potentialdifferenz erfolgt durch statische Spannungsmessungen zwischen zwei Metallplatten, die den Enden des Cu_2O-Stückes gegenüberstehen und mit ihnen durch eine ionisierte Gasstrecke leitend verbunden sind. Die Ionisierung erfolgt durch ein radioaktives Präparat. Der gemessene Spannungsunterschied ergibt sich als Summe zweier Effekte, der Thermokraft und der Voltaspannungsdifferenz. Beide Größen lassen sich zu 0,1 und 0,38 Volt, zusammen also zu 0,48 Volt für 100° Temperaturdifferenz berechnen. Die Messung ergibt in Übereinstimmung mit der Berechnung 0,5 Volt für 100° Temperaturunterschied.

Fragestellung. Nach der theoretischen Berechnung[1]) erscheint die Thermospannung für die Kette Metall—Cu_2O (Halbleiter)—Metall im wesentlichen durch die temperaturbedingte Verschiedenheit der Elektronenkonzentration innerhalb des Kupferoxyduls bestimmt zu sein. Die zwischen den am Cu_2O befestigten Metalldrähten gemessene Spannung müßte demnach schon an den ungleich erwärmten Enden eines isoliert befestigten Cu_2O-Stückes ohne irgendeinen metallischen Kontakt feststellbar sein.

Eine Beobachtung, die hierfür spricht, wurde kürzlich von Rupp[2]) mitgeteilt. Als Versuchsstoffe dienten Bleiglanz- und Cupriteinkristalle.

Da eine Thermospannung am Thermoelement Metall—polykristallines Cu_2O—Metall von der Größe 1 mV/Grad[3]) bekannt ist, so wird sich der Effekt auch am polykristallinen Cu_2O beobachten lassen. Die Verwendung kristalliner Platten bietet sogar gewisse Vorteile. Die fast beliebige Größe der Versuchsplatten erleichtert einmal die quantitative Messung der Thermospannung, andererseits aber auch die Bestimmung der elektrischen Konstanten, wie Elektronenkonzentration und Ablösearbeit [im Koenigsbergerschen Sinne[4])] aus dem Halleffekt.

Diese zwei Materialkonstanten sind in der theoretischen Beziehung, die eine Gesetzmäßigkeit zwischen Thermospannung und Verschiedenheit der Stoffproben zum Ausdruck bringt, enthalten. Sie ermöglichen somit einen Vergleich der Messung mit der theoretischen Aussage.

---

[1]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **83**, 247, 1933.
[2]) E. Rupp, ebenda **80**, 483, 1933.
[3]) W. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **7**, 183, 1930.
[4]) J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, Phys. ZS. **7**, 570, 1906.

Als Aufgabe wurde die Messung der Thermospannung an den in der Temperatur verschiedenen Enden eines isoliert befestigten Cu_2O-Stückes gestellt.

Die Meßanordnung war ähnlich der z. B. von Greinacher[1]) zur Bestimmung der Voltaspannung zwischen zwei Metallen benutzten Methode. Sie verwendet ein radioaktives Präparat.

Ein Cu_2O-Stück ($175 \times 22 \times 1{,}6$ mm³) wird von einer Bernsteinsäule (Fig. 1) getragen. Etwa 0,5 mm unterhalb seiner Enden I und II ist je eine Metallplatte befestigt, die auf ihrer Oberfläche Spuren von Radiumthor enthält und so das Cu_2O mit den Metallplatten durch ein ionisiertes Gas

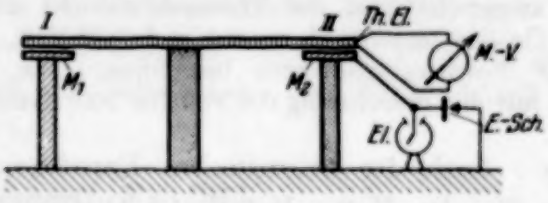


Fig. 1. Anordnung und Schaltung zur Messung der Spannung zwischen den Enden II und I eines isoliert aufgestellten Cu_2O-Stückes in Abhängigkeit von der Temperatur an der Stelle II. Th-El: Thermoelement, M. V.: Millivoltmeter, El.: Fadenelektrometer, E-Sch: Erdschlüssel. ||||||| Cu_2O, ▨ Messing, ▩ Bernstein.

leitend verbindet. M_2 liegt am Elektrometer und ist deswegen auf Bernstein montiert, während M_1 geerdet wird, also nur einer metallischen Stütze bedarf.

Wird II erwärmt, so ist zwischen II und I eine Spannung zu erwarten, die in gleicher Größe und gleichem Vorzeichen zwischen M_2 und M_1 elektrometrisch gemessen werden kann.

Die Temperaturerhöhung des einen Endes der Cu_2O-Platte erfolgte mit einer kleinen Stichflamme[2]). Zur Temperaturbestimmung war am Ende II ein 5 mm tiefes Loch zur Aufnahme eines Thermoelementes (Drahtstärke 0,1 mm Durchmesser) gebohrt worden.

Nach der Erwärmung wurde vom Temperaturpunkt 150° C das Abklingen der Temperatur mit der Zeit aufgenommen. Wird das Thermoelement im Augenblick, wo die Temperatur 150° gemessen wird, herausgezogen, so kann abgesehen von geringen Wärmeverlusten durch das Thermoelement die Temperatur nach der vorherigen Eichung durch die Zeit bestimmt werden.

---

[1]) H. Greinacher, Ann. d. Phys. **16**, 708, 1905.

[2]) Wegen der großen Länge (17,5 cm) des Cu_2O-Stückes konnte die Erwärmung des Endes I durch Wärmeleitung wegen der schlechten Leitfähigkeit des Cu_2O vernachlässigt werden.

Der Sicherheit wegen wurde ein Teil der Messungen mit eingelassenem Thermoelement (und isoliert aufgestelltem Millivoltmeter), ein Teil mit entferntem ausgeführt. Ein Unterschied war, wie erwartet werden konnte, im Ergebnis nicht feststellbar.

Ergebnisse. Die heiße Stelle der Cu_2O-Platte zeigte sich gegenüber der kälteren negativer (Elektronen abstoßend). Die Erwärmung von II hatte eine negative, die Erwärmung von I eine positive Aufladung des

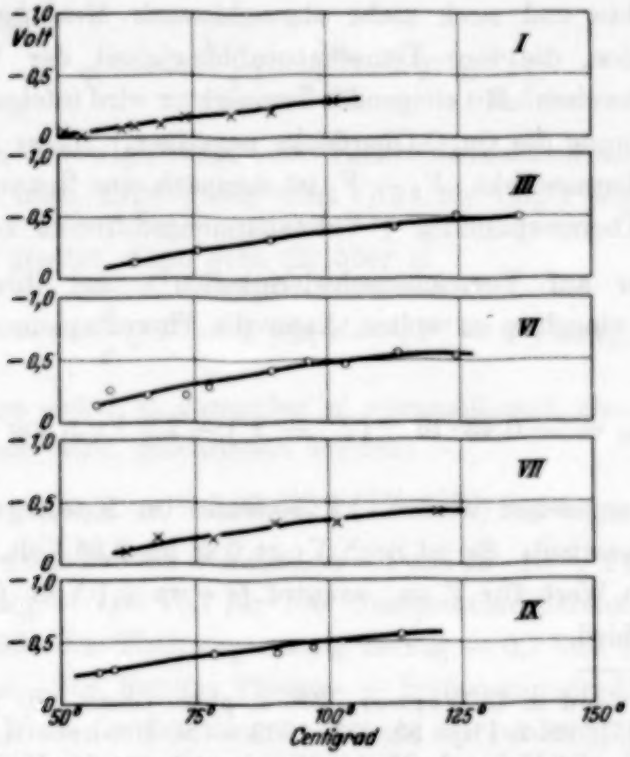


Fig. 2. Die an den Enden eines isolierten Cu_2O-Stückes in Abhängigkeit von der Temperatur gemessene Spannung, ××× ohne jeden metallischen Kontakt, ooo mit Thermoelement an ein und derselben Cu_2O-Probe.

Elektrometers zur Folge. Dieses Ergebnis an einem Cu_2O-Stück, das ähnlich den von Vogt[1]) benutzten Proben hergestellt war und demgemäß auch ähnliche Materialkonstanten und Eigenschaften zeigen wird, stimmt mit Vogts Meßergebnis überein. Er fand, daß sich in einem Thermoelement Cu—Cu_2O—Cu die Elektronen an der heißen „Lötstelle" vom Cu_2O zum Cu bewegen[2]).

---

[1]) W. Vogt, a. a. O.

[2]) Bei einer qualitativen Messung der Thermospannung an einem Cuprit-kristall aus Chessy mit Kupferelektroden zeigte sich gleichfalls die heiße Elektrode stets als der negative Pol des Thermoelementes. (Der Kristall war durch Schmirgeln von dem Malachitüberzug befreit worden.)

Wie die in der Fig. 2 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, ist die zwischen M_2 und M_1 gemessene Spannung $V_2 - V_1$ von der Größe — 0,5 Volt für 100^0 Temperaturunterschied.

Der Absolutwert dieser Spannung ist bedeutend größer als die in der Zusammenstellung Cu—Cu_2O—Cu bestimmte Thermospannung, die nur etwa — 0,1 Volt für 100^0 Temperaturdifferenz ausmacht.

Um diesen Unterschied der Ergebnisse zu erklären, muß auf bisher unveröffentlichte und noch nicht abgeschlossene Messungen Bezug genommen werden, die eine Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Cu_2O nachweisen. Mit steigender Temperatur wird infolge der Änderung der Voltaspannung die Cu_2O-Oberfläche negativer. Dieser Effekt addiert sich zu dem Thermoeffekt. $V_2 - V_1$ ist demnach eine Spannungsdifferenz, die sich aus Thermospannung + Voltaspannungsdifferenz zusammensetzt.

Ohne hier auf Vorzeichenschwierigkeiten[1]) und ihre Erklärungsmöglichkeiten eingehen zu wollen, kann die Thermospannung durch den Ausdruck[2]):

$$\Theta_{\text{Volt}} = -0{,}43 \cdot 10^{-4}\,(T'' - T') - 2{,}3\,V_{\text{Volt}} \log \frac{T''}{T'} \qquad (1)$$

als bestimmt angesehen werden. V bedeutet im Koenigsbergerschen Sinne die Ablösearbeit. Sie ist nach Vogt 0,28 bis 0,35 Volt. Nehmen wir einen mittleren Wert für V an, so wird Θ etwa 0,1 Volt für 100^0 Temperaturunterschied.

---

[1]) H. Dünwald u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 467, 1932.

[2]) Formel [7], ZS. f. Phys. **83**, 251, 1933. — M. Bronstein, dessen Arbeit (Phys. ZS. d. Sowjet-Union **2**, 28, 1932) mir erst am 15. Mai dieses Jahres zugänglich wurde, findet für die Thermospannung des Halbleiters allein einen ähnlichen Ausdruck, wie folgende Umrechnung zeigen soll. Es war [5] (ZS. f. Phys. **83**, 250, 1933), (aus der [7] entsteht, wenn die Konstanten durch ihre numerischen Werte ersetzt werden):

$$\Theta = -\frac{1}{2}\frac{k}{\varepsilon}(T'' - T') + \frac{k}{\varepsilon}\int_{T'}^{T''} \ln \varphi \, \mathrm{d}\, T. \qquad [5]$$

Bronstein berechnet die Thermospannung (S. 38) zu:

$$\frac{2k}{\varepsilon}(T'' - T') - \frac{1}{\varepsilon}\int_{T'}^{T''} \frac{\mu}{T}\, \mathrm{d}\, T,$$

wobei μ mit der Elektronenkonzentration n durch die Beziehung:

$$n = \text{const}\; T^{\frac{3}{2}}\, e^{\frac{\mu}{kT}}$$

Zu diesem Wert addiert sich die Voltaspannungsdifferenz zwischen der Cu_2O-Oberfläche an der Stelle II und der Stelle I. Bei II ist sie zwischen Cu_2O und Gasraum (abgesehen von einer additiven, temperaturunabhängigen Konstanten) $\frac{k}{\varepsilon} T'' \ln \frac{n_2}{n_0}$, wenn n_2 die Elektronenkonzentration des Cu_2O bei II und n_0 die Im ionisierten Gas vorstellen. Der entsprechende Ausdruck für I ist $\frac{k}{\varepsilon} T' \ln \frac{n_1}{n_0}$, somit die Voltaspannung zwischen II und I:

$$\varphi = -\frac{k}{\varepsilon}\left(T'' \ln \frac{n_2}{n_0} - T' \ln \frac{n_1}{n_0}\right). \tag{2}$$

Wird nach Koenigsberger die Elektronenkonzentration des Halbleiters, wie es nach Ergebnissen von Vogt für Cu_2O anzunehmen ist, $n = n' e^{-\frac{\varepsilon \cdot V}{k \cdot T}}$ gesetzt, dann geht (2) über in

$$\varphi = -\frac{k}{\varepsilon}[(T'' - T') \ln n' - (T'' - T') \ln n_0]. \tag{3}$$

Schließlich kann sicher n_0 gegenüber n' vernachlässigt, also (3), sofern φ in Volt gemessen wird, geschrieben werden:

$$\varphi_{\text{Volt}} = -1{,}98 \cdot 10^{-4} (T'' - T') \log n'. \tag{4}$$

Vogt fand für seine Proben n' zwischen 0,6 und $25 \cdot 10^{18}$. Für 10^{19} wird φ überschlagsmäßig — 0,38 Volt für 100° Temperaturdifferenz. Die aus (1) berechnete Größe der Thermospannung betrug — 0,1 Volt für 100° Temperaturdifferenz. Die Summe Thermo- + Voltaspannungsdifferenz ergibt — 0,48 Volt. Diese Größe stimmt also mit der beobachteten (s. Fig. 2)

---

gegeben ist. Dieser Ausdruck für n entspricht der von mir auf Grund von Meßergebnissen Vogts gewählten Darstellung: $n = n' \varphi(T)$. Wird näherungsweise $T^{3/2}$ in den konstanten Faktor mit einbegriffen, so kann $n' = \text{const}\, T^{3/2}$ und $\varphi(T) = e^{\frac{\mu}{k T}}$ gesetzt werden. [5] geht dann über in:

$$\Theta = -\frac{1}{2}\frac{k}{e}(T'' - T') + \frac{1}{e}\int_{T'}^{T''} \frac{\mu}{T}\, \mathrm{d}T.$$

Diese Beziehung ist, abgesehen vom Vorzeichen, bis auf die viermal kleinere Konstante des ersten, $(T'' - T')$ proportionalen Gliedes identisch mit Bronsteins Ausdruck. Dieses erste Glied ist nicht wesentlich, da es etwa der zehnte Teil von der Größenordnung des zweiten ist. Eine viermal so große Konstante in [5] würde sich in dem auf Formel [5] folgenden Vergleich von Meßergebnis und Berechnung so auswirken, daß die berechneten mit den gemessenen Kurven der Fig. 2 (ZS. f. Phys. **83**, 251, 1933) zur Deckung kommen.

von — 0,5 Volt für 100° Temperaturdifferenz gut überein. Hierbei ist es belanglos, ob die physikalische Deutung der beiden Konstanten n' und V zutrifft. Es kommt nur darauf an, daß die Leitfähigkeit und somit die Elektronenkonzentration durch eine Abhängigkeit der Form $n = n' e^{-\frac{eV}{kT}}$ beschrieben wird.

Kritik des Ergebnisses. Es muß betont werden, daß diese Übereinstimmung von berechnetem und beobachtetem Wert als eine außerordentlich gute angesehen wird. Nicht nur die großzügigen und teilweise bedenklichen Annahmen bei der theoretischen Ableitung, sondern auch die einfachen Versuchsbedingungen hätten schon eine weit ungenauere Übereinstimmung als zufriedenstellend erscheinen lassen. So wurde z. B. der Voltaspannungsunterschied der Metalloberflächen M_1 und M_2 während der Versuche als konstant angesehen, obgleich doch M_2 beim Erhitzen des Cu_2O sicher in seiner Temperatur mitbeeinflußt wurde und erfahrungsgemäß die scheinbare Voltaspannung an Metalloberflächen in Luft sich durch Änderung der Oberflächenhäute leicht um 0,1 Volt ändern kann. Da aber bei wiederholter Messung die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenpotentials (Thermospannung + Voltaspannung) an Cu_2O stets gleich gefunden wurde, Feuchtigkeits- und Gaseinflüsse dagegen gewöhnlich nicht reproduzierbar sind, dürften solche zufälligen Oberflächenveränderungen als Ursache ausscheiden[1]).

Besonderen Dank sagen wir Herrn Prof. Dr. B. Gudden für seine kritische Beratung.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, April 1933.

[1]) Die Änderung der Voltaspannung zwischen einer Metallplatte der Temperatur t und der derselben Platte nach der Temperaturerhöhung auf T^0 für $T - t = 150^0$ ist nach eigenen Messungen im Vakuum kleiner als $^2/_{1000}$ Volt.

Die *L*-, *M*- und *N*-Absorption im ultraweichen Röntgengebiet.

Von **J. A. Prins** und **A. J. Takens** in Groningen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1933.)

Es wurden einige $L_{II\,III}$- und $M_{IV\,V}$-Kanten nach der Plangittermethode photographisch registriert (Tabelle 1). Die hieraus abgeleiteten Niveauwerte stimmen im allgemeinen mit den aus Messungen im härteren Gebiet berechneten gut überein. Eine Ausnahme bildet das $M_{IV\,V}$-Niveau bei 52 Sn, 48 Cd und 47 Ag. Die Abweichung liegt hier im selben Sinne und ist von derselben Größenordnung, wie sie schon früher bei den Elementen 74 W bis 90 Th gefunden worden ist. Bei 83 Bi wurde vergeblich nach einer $N_{VI\,VII}$- und $N_{IV\,V}$-Kante gesucht.

§ 1. Bisher sind nach der Strichgittermethode[1]) im ultraweichen Röntgengebiet nur einige *K*-Kanten beiläufig gemessen worden[2]) und zwar bei den Elementen 6 C, 7 N und 8 O. Die vorliegende Untersuchung soll einen Überblick geben über die Absorption in den anderen Reihen, für die bisher noch gar keine Ergebnisse vorlagen.

Die spektroskopische Apparatur war dieselbe wie bei unseren früheren Untersuchungen über die Emissionsspektren[3]) und zwar gelten im besonderen folgende Angaben: Abstand Spalt—Gitter (Upsala 117) und Gitter —Platte 48 cm, Spaltweiten 50 μ, Einfallswinkel 0,01 bis 0,04 Radialen, Antikathode Wolfram, Glühkathode Nichromdraht mit Baryumnitrat, Spannung etwa 5 kV 50 Perioden, Stromstärke 20 mA, Belichtungszeit etwa 36 Stunden, Plattensorte Imperial-Eclipse. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 0,01 Å ($\sim$ 0,2 Volt), die Auflösung etwa 0,05 Å ($\sim$ 1 Volt).

Die absorbierenden Schichten wurden ausnahmslos durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellt. Als Unterlagen dienten „Zaponlackhäutchen", die in der üblichen Weise verfertigt wurden und so dick waren, daß sie entweder keine Interferenzfarben oder solche erster Ordnung zeigten. Es wurde festgestellt, daß diese Unterlagen im betrachteten Wellenlängengebiet nicht merklich absorbieren. Die Dicke des aufgedampften Nieder-

---

[1]) Siehe für andere Methoden z. B. F. Holweck, De la Lumiere aux rayons X, Paris.

[2]) J. Thibaud, Phys. ZS. **29**, 241, 1928. Vgl. auch J. A. Prins, ZS. f. Phys. **69**, 618, 1931; T. Magnusson, ebenda **79**, 161, 1932; J. A. Prins, ebenda **81**, 507, 1933.

[3]) Siehe J. A. Prins, ZS. f. Phys. **81**, 507, 1933 und die Zitate ebenda.

schlags läßt sich bei metallischen Substanzen an der Lichtabsorption beurteilen. Im allgemeinen ergab sich als günstige Schichtdicke eine solche,

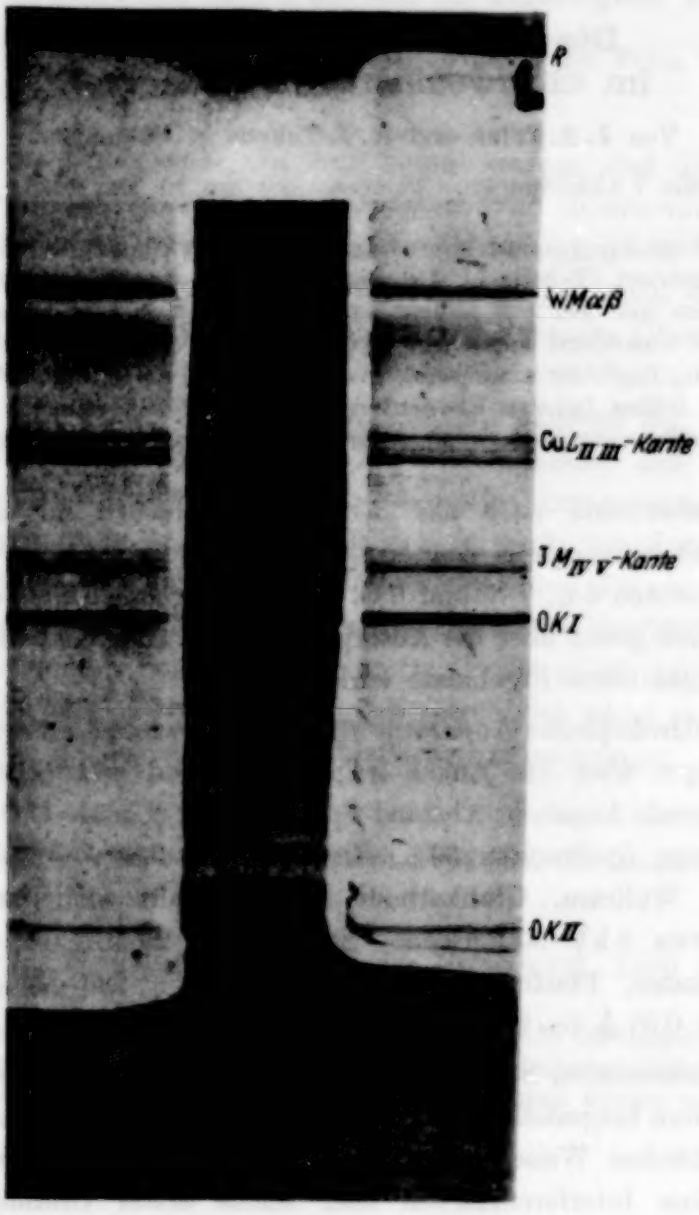


Fig. 1. Links und rechts: Absorption durch Cu J. Mitte: Kontrollspektrum. „Erste Methode."

die eine kräftige Lampe in kurzer Entfernung äußerst schwach durchschimmern läßt, wenn man die Schicht vor das Auge hält.

Im Röntgenspektrographen wurden die absorbierenden Schichten durchwegs unmittelbar vor die photographische Platte gestellt, so daß sie diese etwa bis zu halber Höhe bedeckten. Die unbedeckte Hälfte der Platte liefert in dieser Weise ein gleichzeitiges Kontrollspektrum ohne

Absorption. Bisweilen wurde diese Methode etwas abgeändert, indem vor dem oberen und vor dem unteren Teil der Platte eine Schicht angebracht wurde, so daß nur in der Mitte ein schmaler Kontrollstreifen freiblieb (Fig. 1). Beide Verfahren sollen im folgenden als „erste Methode" bezeichnet werden.

In einigen Fällen wurde eine andere Anordnung benutzt, bei der sich die absorbierende Schicht zwischen der Röntgenröhre und dem Spalt des

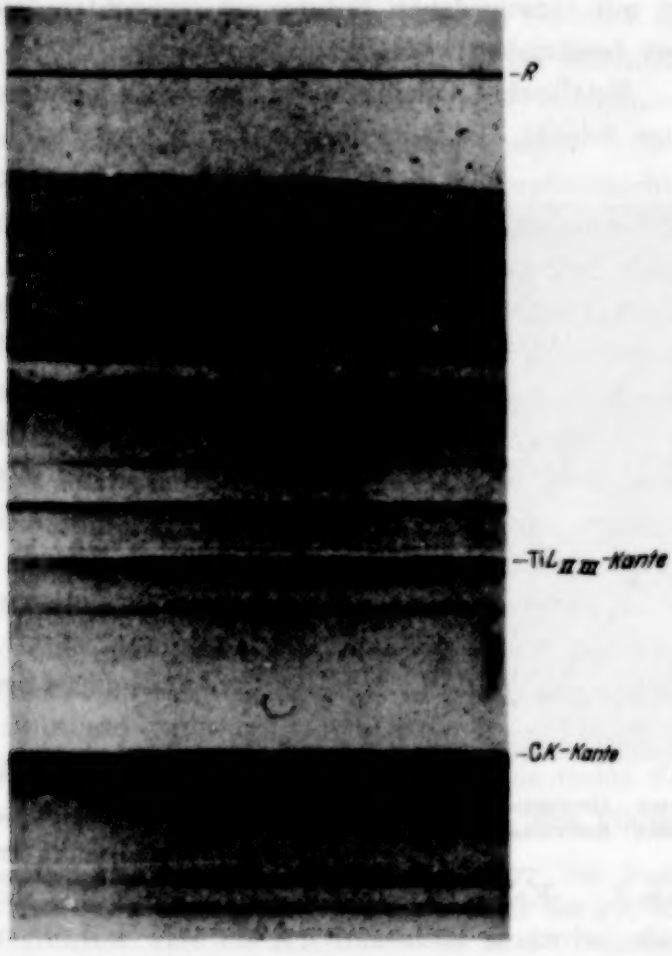


Fig. 2. Absorption durch Ti (metallisch). „Zweite Methode."

Spektrographen befand. Bei dieser „zweiten Methode" fehlt das Kontrollspektrum, wodurch die Beurteilung einer etwa beobachteten Struktur weniger sicher ist. Deshalb haben wir diese Methode nur im Notfall benutzt, nämlich dann, wenn keine für die erste Methode genügenden Schichten zu erhalten waren. Die Aufnahmen nach der zweiten Methode sehen übrigens an sich gut aus (Fig. 2).

Alle Aufnahmen wurden mit dem Komparator ausgemessen, soweit es die kräftigen und scharfen Linien betrifft. Die schwächeren Erscheinungen, darunter die meisten Absorptionskanten, wurden auf Photometerkurven relativ zu benachbarten scharfen Linien ausgemessen und so in die Komparatorablesungen eingereiht. Sodann wurden in der früher angegebenen Weise[1]) alle Wellenlängen in absolutem Maß errechnet. Dies ergab für die W *M*-, Cu *L*-, Ni *L*-, O *K*- und C *K*-Emissionslinien Werte, die gut mit den früher erhaltenen[1]) übereinstimmen.

§ 2. Die mit verschiedenen Substanzen gemachten Versuche sollen jetzt gesondert beschrieben werden:

Calcium. Metallisches Calcium ergab im Verdampfungsapparat eine undurchsichtige Schicht, die beim Einlassen von Luft fast augenblicklich durchsichtig wurde. Wir nehmen an, daß sich hauptsächlich $Ca(OH)_2$ bildet[2]). Es wurden Aufnahmen nach der ersten Methode gemacht. Nach Beendigung der Exposition hatten die Schichten noch keine störenden Risse bekommen. Die Aufnahmen zeigen (Fig. 3) erstens eine Kante (*a*) von meßbarer Breite, zweitens an der kurzwelligen Seite der Kante eine breite Linie (*b*), die wie eine unaufgelöste Doppellinie anmutet. Der Wendepunkt der Kante ist in Tabelle 1 als $L_{II\,III}$-Kante eingetragen, der Schwerpunkt der Doppellinie in Tabelle 2 als „schwarze Linie".

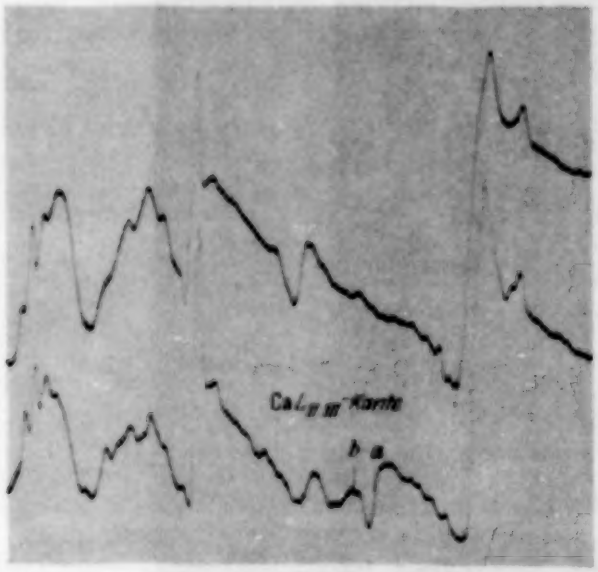


Fig. 3. Unten: Absorption durch $Ca(OH)_2$.
Oben: Kontrollspektrum.

Titan. Reines Titan wurde bei gutem Hochvakuum verdampft. Unter diesen Umständen ist eine sonst leicht eintretende Nitridbildung wenig wahrscheinlich. Die aufgedampfte Schicht sah metallisch aus, aber nicht hochglänzend; sie hielt sich gut an der Luft. Weil die erhaltene Oberfläche klein war, wurde nach der zweiten Methode exponiert. Auf der Aufnahme

[1]) Siehe J. A. Prins, ZS. f. Phys. **81**, 507, 1933 und die Zitate ebenda.
[2]) Versuche über Elektronenbeugung in ähnlichen Schichten (J. A. Prins, ZS. f. Krist., im Erscheinen) bestätigen dies.

(Fig. 2) zeigt sich eine Kante und an der kurzwelligen Seite derselben eine scharfe Linie. Die bezüglichen Angaben sind in Tabelle 1 und 2 eingetragen.

Kupfer. Homogene metallische Schichten waren leicht durch Verdampfen zu erhalten, so daß die erste Methode für die Röntgenabsorption angewendet werden konnte. Leider war das Spektrum an der Stelle der Cu L-Kante sehr linienreich (Fig. 1). Dennoch ließ sich klar feststellen, daß erstens bei 13,1[5] Å und zweitens bei 12,9 Å eine ziemlich starke Absorption stattfindet. Die erstgenannte Stelle ist in Tabelle 1 als L_{III}-Kante eingetragen worden, die zweite als L_{II}-Kante. Ob bei gleichmäßigem Spektrum die zwei Absorptionsstellen getrennt oder zusammenfließend erscheinen würden, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen.

Nach Beendigung der Aufnahme wurden die Kupferschichten auf einige Stunden in eine Jodatmosphäre gestellt. Sie wurden schnell durchsichtig; wir werden annehmen, daß sich hierbei vollständig Cu J bildet. Mit den so gewonnenen Schichten wurde die in Fig. 1 dargestellte Aufnahme gemacht. Die Cu-Absorption erschien hierauf an derselben Stelle und sah genau so aus wie beim metallischen Kupfer, wenn auch mit geringerer Intensität infolge der überlagerten J M-Absorption (siehe unten).

Silber. Bei früheren Untersuchungen war uns schon aufgefallen, daß sich immer im kontinuierlichen Spektrum spontan eine typische Einsenkung (Fig. 4 oben) zwischen etwa 30,9 (Stelle *a*) und 28,3 Å (Stelle *b*) zeigt (Voltbreite zwischen *a* und *b* 37 Volt). Diese trat auch bei der vorliegenden Untersuchung auf allen Aufnahmen auf (siehe die Figuren). Wir sind geneigt, die Erscheinung als Wirkung des in der photographischen Schicht enthaltenden Silbers[1]) zu erklären und werden sie deshalb im folgenden als „natürliche Ag-Diskontinuität" bezeichnen. Die rechte Seite der Einsenkung fassen wir als Ag $M_{IV\,V}$-Kante auf[2]). In den Photometerkurven

[1]) In einer früheren Publikation (ZS. f. Phys. **77**, 796, Fußnote 3, 1932) haben wir bei dieser Erscheinung an eine Feinstruktur der CK-Kante gedacht. Eine dritte Möglichkeit wäre die NK-Kante des in der Gelatine enthaltenen Stickstoffs.

[2]) Im gewöhnlichen Röntgengebiet zeigen sich bekanntlich bei der photographischen Registrierung umgekehrte Ag-Kanten. Dies rührt daher, daß die Strahlung nur zum Teil in der photographischen Emulsion stecken bleibt und zwar unterhalb der Kante noch am vollständigsten, weil dort der Absorptionskoeffizient am größten ist. Im ultraweichen Gebiet liegen die Verhältnisse ganz anders. Die Strahlung bleibt hier unter allen Umständen ganz in der Emulsion stecken. Wir haben uns hiervon überzeugt, indem wir eine abgelöste photographische Schicht (Wellington S. C. P. lantern-slide) vor die Platte stellten. Bei langer Exposition ließ eine geschwärzte Schicht nichts durch, eine unbelichtet ausfixierte Schicht nur die CK-Linie äußerst schwach.

erscheint sie meistens als eben aufgelöste Doppelkante (Fig. 4). Auf die zwei bezüglichen Wendepunkte beziehen sich die in Tabelle 1 als Ag M_{IV}- und Ag M_V-Kante eingetragenen Zahlen. Es scheint uns jedoch nicht unmöglich, daß z. B. die als Ag M_V-Kante bezeichnete Stelle in Wirklichkeit die N K-Kante ist.

Um die Richtigkeit der obigen Auffassung zu prüfen, haben wir bei einer Aufnahme nach der ersten Methode vor der Platte oben eine Zinnschicht, unten eine Silberschicht angebracht. Wie aus einem Vergleich

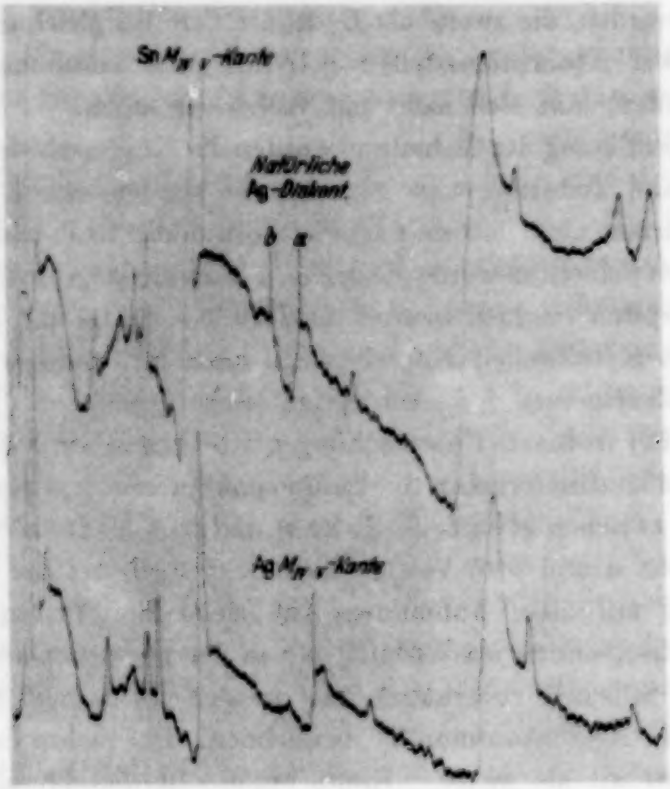


Fig. 4. Unten: Absorption durch Ag (met.).
Oben: Absorption durch Sn (met.), gleichzeitig aufgenommen.

der bezüglichen Photometerkurven (Fig. 4) hervorgeht, wird tatsächlich durch die Silberschicht das Spektrum unterhalb der oben als Ag $M_{IV\ V}$ bezeichneten Stelle geschwächt.

Zur Erklärung des Schwärzungsverlaufs bei der „natürlichen Ag-Diskontinuität" möchten wir folgendes bemerken: Dicht unterhalb der Kante bekommen die Photoelektronen eine geringere Geschwindigkeit als oberhalb und weiter unterhalb der Kante. Hierdurch läßt sich die beobachtete Einsenkung erklären, wenn angenommen wird, daß bei Geschwindigkeiten oberhalb 37 Volt (Voltbreite zwischen a und b in Fig. 4) die Photoelektronen

einen wesentlichen Beitrag zur Schwärzung liefern, während bei kleineren Geschwindigkeiten dieser Beitrag viel geringer ist. Hiermit könnte die merkwürdige Erscheinung zusammenhängen, daß gewöhnliche Platten im extremen Ultraviolett viel weniger empfindlich sind als im ultraweichen Röntgengebiet. Denn im erstgenannten Gebiet bleibt die Geschwindigkeit der Photoelektronen notwendig unterhalb 37 Volt.

Cadmium. Metallische Schichten waren nur zu erhalten, wenn die Unterlage frei von Fett und das zu verdampfende Metall frei von Oxyd war.

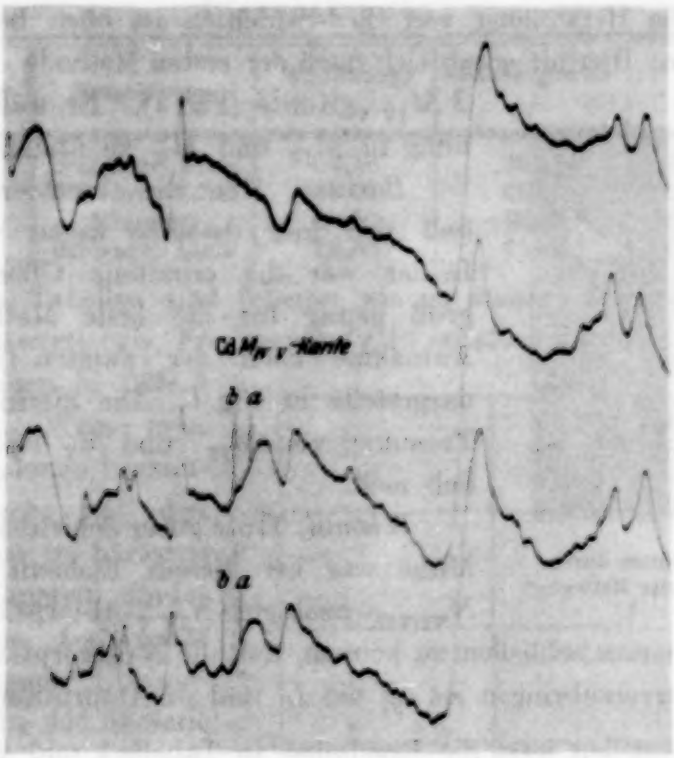


Fig. 5. Absorption durch Cadmium (met.). Oben: Kontrollspektrum. Mitte: Dünne Cd-Schicht. Unten: Dicke Cd-Schicht.

Die Exposition konnte nach der ersten Methode durchgeführt werden. Nach Ablauf waren die Schichten ein wenig oxydiert. Vielleicht hängt es hiermit zusammen, daß bei der üblichen Schichtdicke die $M_{IV\,V}$-Kante bei diesem Element breiter erschien als bei den umliegenden Elementen (Fig. 5 Mitte). Bei einer dickeren Schicht erschien die Kante etwas steiler (Fig. 5 unten). An der kurzwelligen Seite der mit *a* bezeichneten Kante schien auf dieser Aufnahme eine schwache schwarze Linie (*b*) vorhanden zu sein, deren Eistenz auch bei den dünneren Schichten angedeutet erscheint. In der Tabelle 1 ist die Stelle *a* als $M_{IV\,V}$-Kante bezeichnet worden.

Eine Trennung in M_{IV} und M_V scheint zwar vorhanden zu sein, aber Angaben hierüber erscheinen uns etwas unsicher infolge der eben erwähnten Oxydation.

Zinn. Eine nach der ersten Methode aufgenommene $M_{IV\,V}$-Kante ist dargestellt in Fig. 4 (obere Kurve). Wegen der überlagerten O K-Linie ist über eine etwaige Trennung von M_{IV} und M_V nichts zu sagen.

Antimon. Wir konnten nach der ersten Methode feststellen, daß die $M_{IV\,V}$-Kante hart unterhalb der O K-Kante fällt. Eine Messung ist uns nicht gelungen.

Jod. Die Herstellung von Cu J-Schichten ist oben bei Kupfer erwähnt worden. Hiermit ergab sich nach der ersten Methode eine deutliche J $M_{IV\,V}$-Kante (Fig. 1). Es war keine Trennung in M_{IV} und M_V zu finden.

Fig. 6. Absorption durch $Ba(OH)_2$. „Zweite Methode."

Barium. Über die absorbierende Schicht ließ sich hier dasselbe sagen wie bei Ca. Leider war die erhaltene Oberfläche nicht groß genug für die erste Methode. Eine Aufnahme nach der zweiten Methode ist dargestellt in Fig. 6. Die hierin ersichtliche Trennung von M_{IV} und M_V ist wahrscheinlich reell.

Wismut. Trotz guter Schichten und großer Mühe war bei diesem Element weder eine $N_{VI\,VII}$- noch eine $N_{IV\,V}$-Absorption zu finden. Wir meinen hieraus schließen zu können, daß die N-Absorption wesentlich schwieriger hervorzubringen ist als die L- und M-Absorption.

§ 3. Wir stellen jetzt die Ergebnisse in Tabelle 1 und 2 zusammen, um sie sodann einer kurzen Besprechung zu unterziehen.

Tabelle 1.

Gemessene ultraweiche Absorptionskanten.

Element	Kante	Wellenlänge Å	Spannungswert V	Frequenz $\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
20 Ca	$L_{II\,III}$	35,63	346,5	25,59	5,059
22 Ti	$L_{II\,III}$	27,29	452,4	33,41	5,780
29 Cu	L_{II}	12,9	957,0	70,7	8,41
29 Cu	L_{III}	13,15	938,8	69,3	8,33
47 Ag	M_{IV}	30,82	400,5	29,58	5,439
47 Ag	M_V	31,14	396,4	29,28	5,411

Element	Kante	Wellenlänge Å	Spannungswert V	Frequenz $\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
48 Cd	$M_{IV\ V}$	28,13	438,9	32,41	5,693
50 Sn	$M_{IV\ V}$	24,28	508,5	37,55	6,128
53 J	$M_{IV\ V}$	19,66	627,9	46,38	6,810
56 Ba	M_{IV}	15,56	793,3	58,59	7,655
56 Ba	M_V	15,89	776,9	57,38	7,575

Tabelle 2.

„Schwarze Linien" bei Ca, Ti, Cd. Minimum der „natürlichen Ag-Diskontinuität".

Element	Erscheinung	Wellenlänge Å	Spannungswert V	$\frac{\nu}{R}$
20 Ca	Schwarze Linie	34,18	361,2	26,68
22 Ti	Schwarze Linie	26,65	463,2	34,21
47 Ag	Minimum	30,50	404,8	29,89
48 Cd	Schwarze Linie	26,88	459,3	33,92

In diesen Tabellen sind (ebenso wie in unseren früheren Arbeiten) die Spannungswerte bzw. Frequenzen (r/R) erhalten worden durch Teilung der Wellenlängen in 1234,5 bzw. 911,76. Wenn man nun die gefundenen Niveauwerte vergleicht mit den aus Messungen im härteren Gebiet errechneten, findet man für die L-Niveaus eine befriedigende Übereinstimmung. In der M-Serie jedoch tritt eine merkwürdige Abweichung auf, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist.

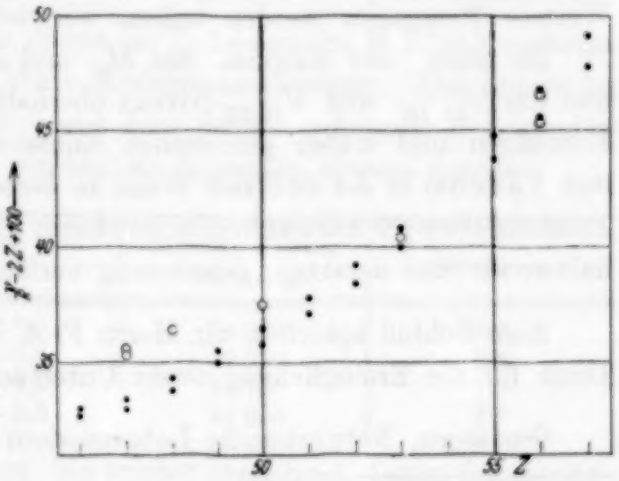


Fig. 7. Vergleich von gemessenen (○) und berechneten (●) $M_{IV\ V}$-Niveauwerten.

Als berechnete Niveauwerte sind in dieser Figur die von Coster[1]) angegebenen eingetragen. Diese sind aus L-Kanten und L-Linien errechnet worden und zwar hauptsächlich nach den Formeln:

$$M_{IV} = L_{III} - L_{III}\,M_{IV}, \quad M_V = L_{III} - L_{III}\,M_V.$$

[1]) Müller-Pouillet, Handbuch der Physik, 11. Auflage. Die Niveauwerte in Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Auflage, sind größtenteils aus K-Kanten und K-Linien berechnet worden; das liefert im betrachteten Gebiet weniger genaue Werte, wie die stärkere Streuung der Werte zeigt.

Es fällt nun bei einer Betrachtung der Fig. 7 gleich auf, daß die vorliegenden Messungen bei den Elementen 47 Ag, 48 Cd und 50 Sn höhere Niveauwerte liefern als die nach obiger Formel errechneten. Diese Abweichung ist nicht durch Meßfehler zu erklären und steht andererseits auch nicht vereinzelt da. Nach Siegbahn[1]) besteht nämlich eine ähnliche Abweichung bei den Elementen 74 W bis 83 Bi (und vielleicht auch bei 90 Th). Siegbahn hat dies dadurch zu erklären versucht, daß er die Gültigkeit von Auswahlregeln beim Absorptionsprozeß fordert: Ein IV V-Elektron würde nicht nach demselben unbesetzten Niveau gehoben werden können wie ein II III-Elektron. Die genaue Gestalt dieser Auswahlregel ist vom theoretischen Standpunkt noch nicht untersucht worden.

Wir sind nun jedenfalls geneigt, unsere obigen Ergebnisse durch die Annahme zu erklären, daß es sich hierbei um eine ähnliche Auswahlregel für die oberen Niveaus handelt. Hierbei möchten wir besonders betonen, daß die Elemente, bei denen wir eine Abweichung finden, eine ähnliche äußere Elektronenhülle haben wie die Elemente 79 Au, 80 Hg und 82 Pb, die nach Siegbahn eine Abweichung im selben Sinne zeigen. Sogar die Größe der Abweichung ist bei entsprechenden Elementen genau dieselbe. Weitere Messungen werden zeigen, wie weit dieser Parallelismus geht.

Es wäre jetzt möglich, das M_{I}- und $M_{\text{IV V}}$-Niveau oberhalb 20 Ca und das $M_{\text{II III}}$- und $N_{\text{II III}}$-Niveau oberhalb 47 Ag aus den vorliegenden Messungen und früher gemessenen Emissionslinien (Kellström, Prins und Takens) in der üblichen Weise zu berechnen. Weil aber hierbei die Existenz etwaiger Auswahlregeln im obigen Sinne nicht berücksichtigt wird, halten wir eine derartige Berechnung vorläufig zurück.

Zum Schluß sprechen wir Herrn Prof. D. Coster unseren herzlichen Dank für die Ermöglichung dieser Untersuchung aus.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

[1]) M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **67**, 567, 1931.

Über einige Beobachtungen an schwingenden Piezoquarzen und ihrem Schallfeld[1]).

Von **Karl Bücks** und **Hans Müller** in Breslau.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1933.)

§ 1. Fragestellung.

In dieser Zeitschrift[2]) findet sich eine kurze Mitteilung über die Verwendbarkeit von Hitzdrähten zu Messungen im Ultraschallgebiet. Die dabei gemachten, grundlegenden Erfahrungen wurden nun dazu benutzt, das von Piezoquarzen erzeugte Schallfeld genauer zu untersuchen; sowohl in stehenden wie in fortschreitenden Wellen sollte die räumliche Geschwindigkeitsverteilung, hauptsächlich mit Hitzdrähten, bestimmt werden. Außerdem wurden Beobachtungen über die Schwingungsform verschiedener Piezoquarze angestellt.

§ 2. Über die Schwingungsform und -amplitude von Quarzoszillatoren.

Zur Anregung der Quarze diente ein Röhrensender in Rückkopplungsschaltung[3]) von maximal 15 Watt Hochfrequenzleistung. Der Quarz lag parallel zu der Kapazität eines mit dem Sender gekoppelten Sekundärkreises. Für die Messungen wurden die folgenden Quarze benutzt:

	Abmessungen mm	Eigenschwingung Hz (ger.)	Orientierung
I	29,72 · 15,0 · 6,0	91 000	90°
II	29,94 · 15,0 · 6,0	90 350	90°
III	33,1 · 5,0 · 4,8	81 700	71°
IV	40,0 · 10,0 · 8,0	67 600	71°

Dabei wird mit „90°-Quarz" ein solcher bezeichnet, dessen Längsachse, in der er die Schwingung ausführen soll, senkrecht auf der Kristallhauptachse und einer der drei Nebenachsen steht. Ein „71°-Quarz" dagegen ist so aus dem Kristall geschnitten, daß seine Längsachse in die Richtung des geringsten Elastizitätsmoduls fällt.

Mit Hilfe eines Mikroskops mit 1200facher Vergrößerung wurden die versilberten Elektrodenflächen der Quarzoszillatoren beobachtet. Zur

[1]) Im Auszug vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der D. Phys. Ges. am 8. und 9. Januar 1933.

[2]) H. Müller u. T. Kraefft, ZS. f. Phys. **75**, 313, 1932.

[3]) Siehe z. B. F. W. Hehlgans, Ann. d. Phys. (4) **86**, 587, 1928.

Beleuchtung des Blickfeldes diente ein Vertikalilluminator. An Unebenheiten und Löchern der Silberschicht erscheinen dann helle Lichtpunkte, die sich beim Schwingen des Quarzes zu Lichtstrichen auseinanderziehen. Die Länge dieser Striche wurde mit einem geeichten Okularmikrometer bestimmt und gibt unter Abzug der Punktbreite bei ruhendem Quarz

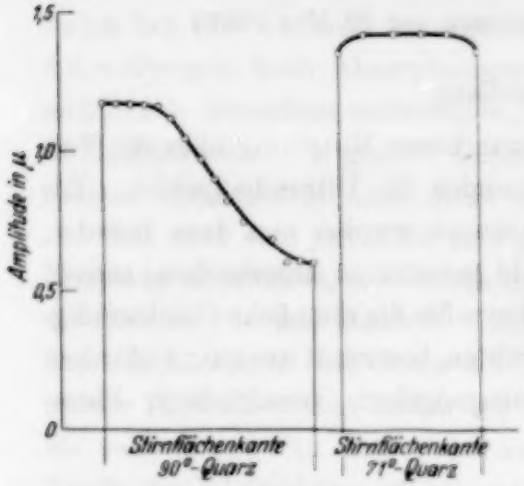


Fig. 1. Amplitudenverteilung längs einer Stirnflächenkante.

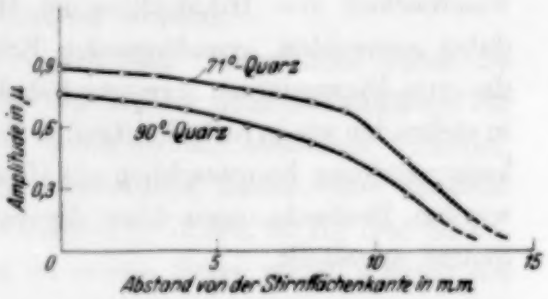


Fig. 2. Amplitudenabnahme von der Stirnfläche zur Knotenlinie hin.

dessen Schwingungsamplituden an. Auf diese Weise war es möglich, ein Bild von der Amplitudenverteilung längs der Stirnflächenkanten zu erhalten. Sie ist in Fig. 1 für einen 90°-Quarz und einen 71°-Quarz wiedergegeben. Über den Quarzstirnflächen ist die an den einzelnen Punkten der Kante gemessene Amplitude in absolutem Maße aufgetragen. Durch Wiederholen der Meßreihen, auch durch verschiedene Beobachter, konnte der mittlere Fehler auf etwa 4% beschränkt werden. 90°-Quarze schwingen auf einer Seite der Stirnfläche stärker; der Amplitudenabfall von einer Seite nach der anderen hin erfolgt regelmäßig, ohne daß Extremwerte auftreten. Die Stirnfläche von 71°-Quarzen kann weitgehend als Kolbenmembran betrachtet werden, da die Amplitude über die ganze Stirnfläche gleich ist. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den von Grossmann[1]) auf andere Weise gefundenen.

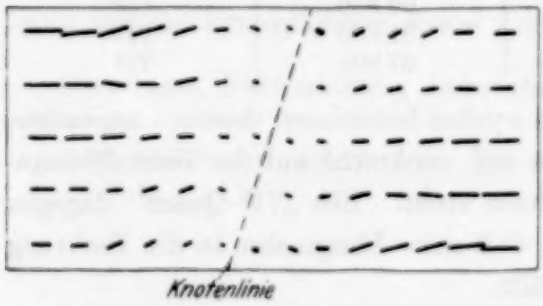


Fig. 3. Amplitudenverteilung auf der Elektrodenfläche eines 90°-Quarzes.

[1]) E. Grossmann, Ann. d. Phys. (5) **13**, 681, 1932.

Fig. 2 veranschaulicht die Amplitudenabnahme von der Stirnfläche zur Knotenlinie hin, wenn man auf der Mittellinie der Elektrodenflächen entlang mißt. Es zeigt sich, daß der Amplitudenabfall erst in einer gewissen Entfernung von der Stirnflächenkante stärker einsetzt. Während bei einem 71°-Quarz die Schwingungsrichtung in allen Punkten der Elektrodenfläche parallel zu der Längsrichtung des Quarzes verläuft, ist dies bei einem 90°-Quarz nicht der Fall. Fig. 3 zeigt die Elektrodenfläche eines solchen. Die gestrichelten Linien geben die Schwingungsrichtung der Oberflächenelemente und ihre relativen Amplituden an, wie sie in mehreren Meßreihen parallel zur Längsachse mikroskopisch beobachtet wurden. Es ist daraus das Bestreben eines 90°-Quarzes, in der bevorzugten Richtung des geringsten Elastizitätsmoduls zu schwingen, deutlich erkennbar. Aus der komplizierten Schwingungsform des 90°-Quarzes erklärt sich die Tatsache, daß dieser gegenüber einem 71°-Quarz eine stärkere Dämpfung aufweist.

§ 3. Über das Schallfeld von Quarzoszillatoren.

a) Stehende Wellen. Die Untersuchung des Schallfeldes von Quarzoszillatoren erstreckte sich zunächst auf den Fall stehender Wellen. Einer Stirnfläche des Quarzes wurde eine glatte, ebene, starre Messingplatte ($150 \times 150 \times 3\ \text{mm}^3$) als Reflektor parallel gegenübergestellt. In der sich zwischen beiden ausbildenden stehenden Welle konnte ein geheizter Wollastondraht[1]) mit Hilfe einer Präzisionsschraubenspindel meßbar verschoben werden. Bewegt man ihn etwa auf der Verlängerung der Quarzlängsachse durch die stehende Welle hindurch, so sollte er in den Geschwindigkeitsknoten den Wert seines Ruhewiderstandes R_0 beibehalten und in den Geschwindigkeitsbäuchen eine Widerstandsänderung

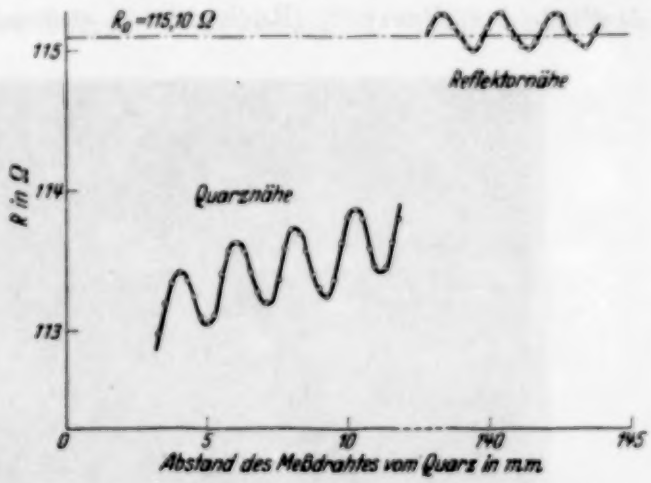


Fig. 4. Stehende Welle 160 mm. Draht: 6 μ Durchmesser, 20 mm lang, 20 mA Heizstrom.

[1]) Über die Herstellung und Verwendung von Wollastondrähten siehe E. Waetzmann, M. Gnielinski u. H. Heisig, ZS. f. Phys. **58**, 449, 1929; J. Friese u. E. Waetzmann, ebenda **29**, 110, 1924; **34**, 131, 1925; G. Goldbaum u. E. Waetzmann, ebenda **54**, 179, 1929; H. Müller u. E. Waetzmann, ebenda **62**, 167, 1930; H. Müller u. T. Kraefft, a. a. O.

erfahren, die bei den vorkommenden Werten der Schallschnelle als dem Quadrat der letzteren proportional anzusetzen ist. Zwei auf diese Weise erhaltene Kurven zeigen die Fig. 4 und 5. Der Abstand zwischen Quarzstirnfläche und Reflektor beträgt 160 bzw. 40 mm. Als Abszisse ist der Abstand des Meßdrahtes von der Stirnfläche aufgetragen und als Ordinate der Widerstand R des Drahtes, der in der üblichen Wheatstoneschen Brückenschaltung gemessen wurde. Aus dem periodischen Verlauf der Kurven läßt sich durch Mittelwertsbildung über viele Perioden die akustische Halbwellenlänge und damit die benutzte Eigenfrequenz des Quarzes mit großer Genauigkeit bestimmen. Diese Messungen wurden mit Hilfe der Methode von Pierce[1]) (Rückwirkung stehender Wellen auf den Sende-

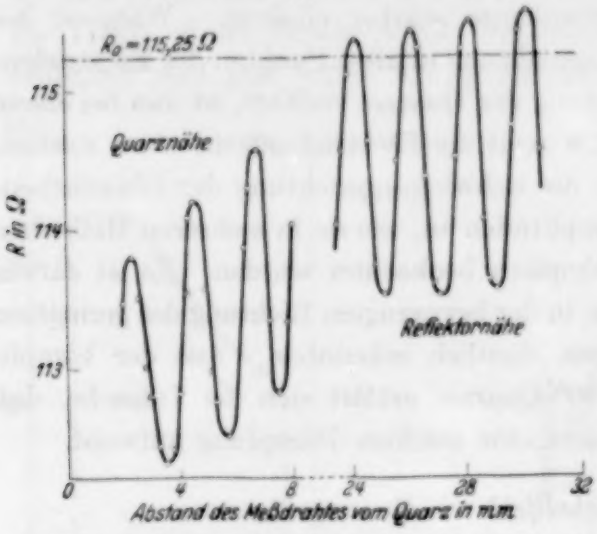


Fig. 5. Stehende Fälle 40 mm. Draht: 6 μ Durchmesser, 20 mm lang, 20 mA Heizstrom.

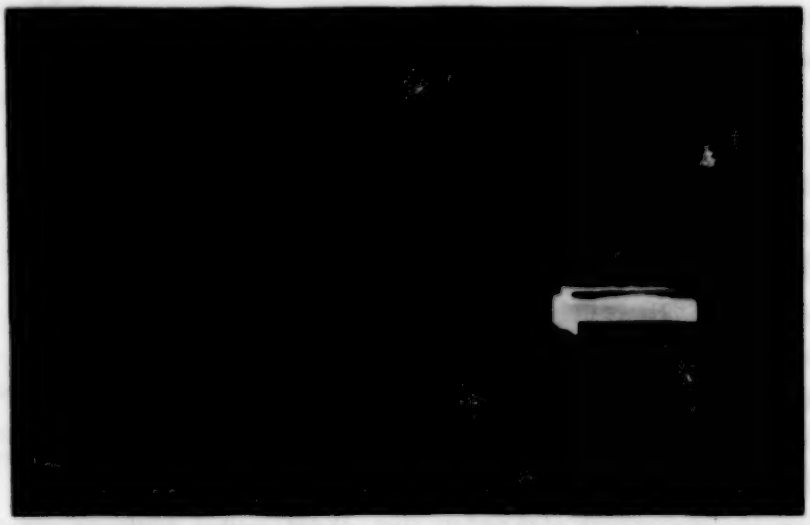


Fig. 6. Luftströmung vor der Stirnfläche.

quarz) kontrolliert und in guter Übereinstimmung mit den nach dieser erhaltenen Werten gefunden. Die Abweichungen der Kurven von dem

[1]) G. W. Pierce, Proc. Amer. Acad. **60**, 271, 1925.

oben geschilderten Verlauf sind wie folgt zu erklären: Die von einem Quarzoszillator ausgehende Schallstrahlung ist von einer einseitig wirkenden Luftströmung, einem Wind begleitet, dessen Zustandekommen Meissner[1]) mit der Unsymmetrie der Luftverdichtungen und -verdünnungen in der Nähe der Quarzstirnfläche begründet. Darauf ist einmal zurückzuführen, daß in den Geschwindigkeitsknoten in Quarznähe der Ruhewiderstand R_0 des Meßdrahtes nicht erreicht wird, sondern eine zusätzliche Abkühlung bestehen bleibt, die aber mit wachsendem Abstand zwischen Stirnfläche und Draht immer mehr abnimmt; und ferner, daß in Reflektornähe sogar ein Überschreiten des Ruhewiderstandes und damit eine Temperaturerhöhung des Meßdrahtes vorkommt. Zur Erhärtung dieser Annahmen wurde der Wind durch Tabakrauch sichtbar gemacht und photographiert. Aus Fig. 6 ist ersichtlich, wie vor der Stirnfläche die Luft in einem geradlinigen, leicht streuenden Strahl weggeblasen

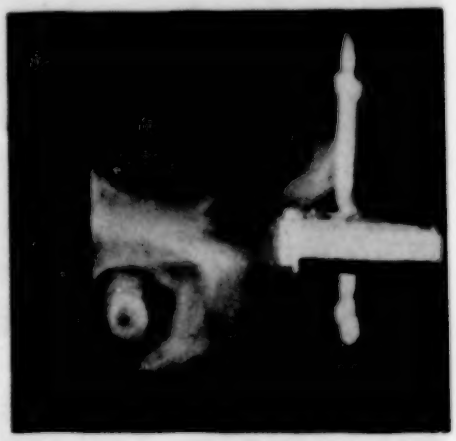


Fig. 7.
Luftströmung an der Reflektorplatte.

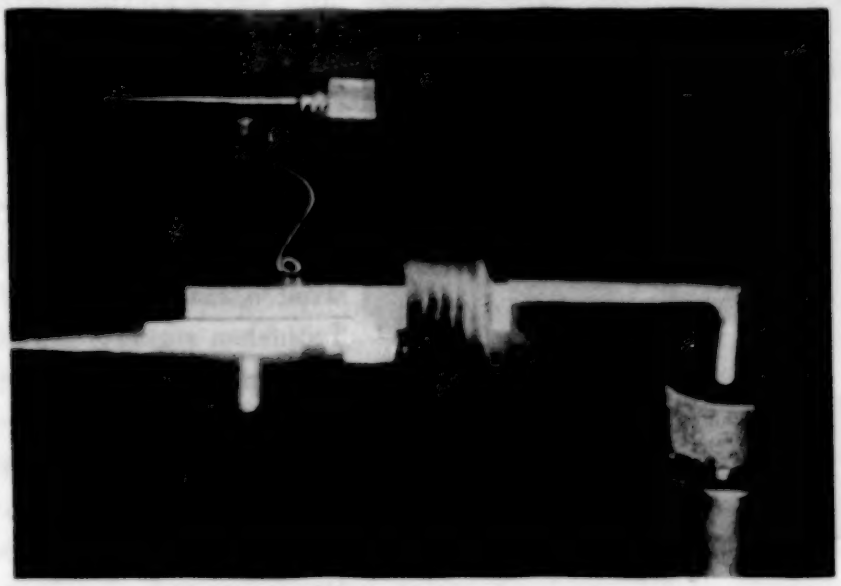


Fig. 8. Alkoholnebel in stehender Welle.

wird, während sie um den Quarz herum von allen Seiten zur Stirnfläche zusammenströmt. Beim Auftreffen auf die Reflektorplatte staut sich der

[1]) A. Meissner, ZS. f. Hochfrequenztechn. **29**, 20, 1927.

Windstrahl, wie Fig. 7 zeigt, so daß es zu Wirbelbildungen kommt. Durch diese wird der Konvektionsstrom des geheizten (150 bis 500° C) Meßdrahtes gestört, was eine Erwärmung über den Ruhewert desselben bedingen kann.

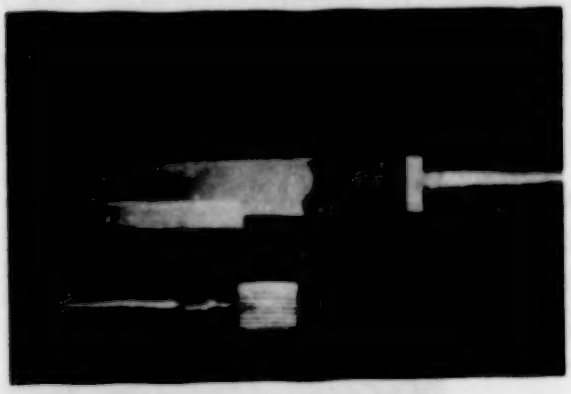


Fig. 9.

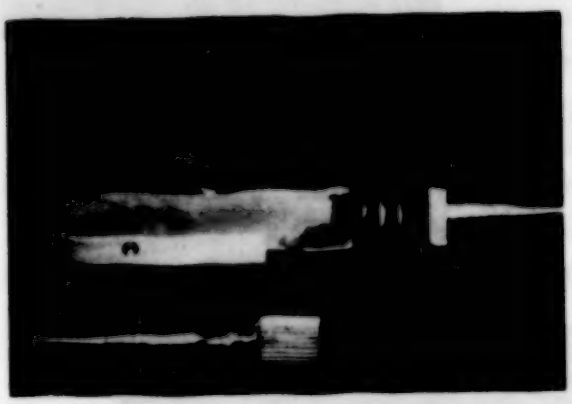


Fig. 10.

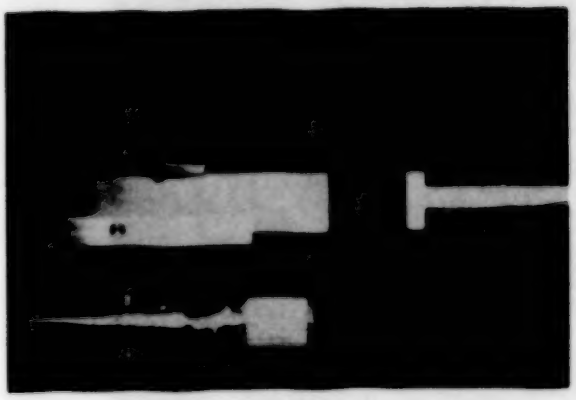


Fig. 11.

Fig. 9 bis 11. Zeitlicher Ablauf der Tropfenbildung.

Es sei weiterhin ein Effekt beschrieben, wie er in stehenden Wellen von großer Intensität beobachtet wurde. Bringt man auf die Stirnfläche stark erregter Piezoquarze einen Tropfen einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, etwa Alkohol, so wird dieser zerstäubt. Setzt man nun der Stirnfläche im Abstande einiger Halbwellenlängen einen Reflektor gegenüber (der besseren Übersichtlichkeit wegen wurden bei diesen Versuchen Reflektoren verwandt, die genau so groß waren wie die Stirnfläche der benutzten Quarze), so verdichtet sich der Alkoholnebel in den Geschwindigkeitsbäuchen der stehenden Welle (siehe Fig. 8). Bei genauer Abstimmung bilden sich dort Nebelstreifen, aus denen ständig kleine Tröpfchen regnen. Ist der Abstand zwischen Stirnfläche und Reflektor genügend klein (1 bis $5\,\lambda_{ak}/2$), so bildet sich in den Geschwindigkeitsbäuchen je ein Tropfen aus. Diese erreichen Durchmesser bis zu 1 mm und halten sich bis zur Verdunstung (1 bis 2 Minuten) schwebend, wenn durch ständiges Nachstellen der Reflektorplatte auf Einhaltung der genauen Abstimmung geachtet wird; durch den wechselnden Alkoholgehalt der Luftsäule ändert sich nämlich die

Schallgeschwindigkeit und somit die Wellenlänge in geringem Maße. Die Fig. 9 bis 11 veranschaulichen den zeitlichen Ablauf der Tropfenbildung: Zunächst (Fig. 9) ist der zur Zerstäubung auf die Stirnfläche aufgebrachte Tropfen noch deutlich zu erkennen, während schon die ersten Nebelstreifen auftauchen; später (Fig. 10) sind die Nebelstreifen ausgeprägt, die aus ihnen regnenden Tröpfchen sind als feine Striche zu erkennen; erst wenn die Zerstäubung beendet ist (Fig. 11), bleiben in den Geschwindigkeitsbäuchen größere Tropfen zurück.

Ihre Stellung ist aus den Fig. 12 und 13 zu ersehen, die Aufsicht bzw. Seitenansicht von Quarz und Reflektor zeigen. Ihre genaue Lage innerhalb der stehenden Welle wurde mit Hilfe eines punktförmig abgeätzten Wollastondrahtes bestimmt. Zunächst wurden die Alkoholtröpfchen zur Ausbildung gebracht und durch Nähern des punktförmigen Meßdrahtes von der Seite her mit diesem aufgefangen. Die Stellung des Drahtes und damit der Tröpfchen wurde an der Spindelteilung abgelesen. Sodann wurde der Draht wie bei den oben beschriebenen Meßreihen durch die stehende Welle geführt und sein Widerstand in verschiedenen Punkten der verlängerten Quarzachse gemessen (Fig. 14).

Fig. 12.

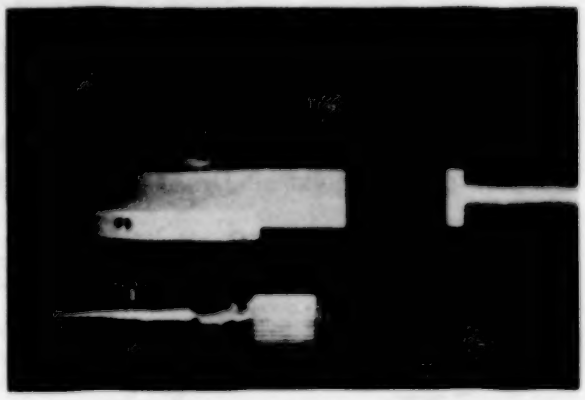


Fig. 13.

Fig. 12 und 13. Stellung der Alkoholtropfen.

Der gegen die früheren Meßreihen abweichende Verlauf liegt in einer Störung des Konvektionsstromes begründet, eine Erscheinung, die auch schon von früheren Autoren in ähnlichen Fällen beobachtet worden ist; die kleineren Widerstandsmaxima geben die Lage der Geschwindigkeitsbäuche an. Der Umstand, daß die Tröpfchen nicht genau in den Geschwindigkeitsbäuchen stehen, sondern um etwa $^1/_{10}$ mm nach dem Reflektor hin verschoben sind, dürfte seine Erklärung in dem Vorhandensein des Windes finden. Was die Tatsache anlangt, daß die Alkoholtröpfchen

entgegen der Schwerkraft schwebend erhalten werden, so ist diese auf die Wirkung ponderomotorischer Kräfte zurückzuführen.

b) Fortschreitende Wellen. Zu den Messungen in fortschreitenden Wellen wurden ausschließlich Wollastondrähte von 1 bis 2 mm Länge

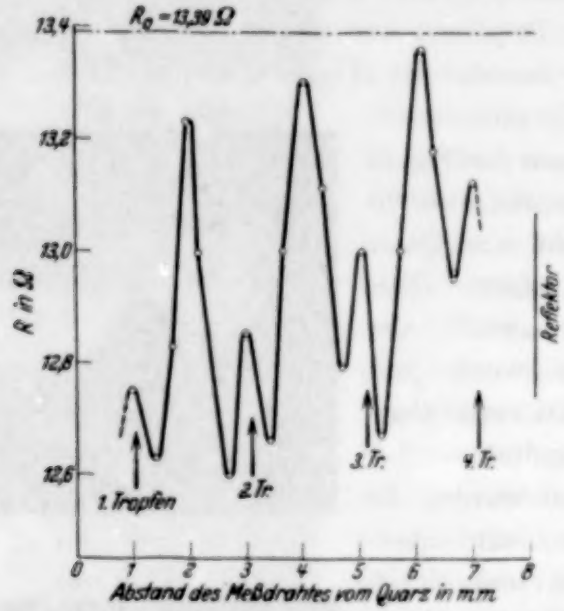


Fig. 14. Stellung der Alkoholtropfen in der stehenden Welle. Draht: 6 μ Durchmesser, 1 mm lang, 29 mA Heizstrom.

benutzt, um eine punktförmige Ausmessung des Schallfeldes zu ermöglichen. Der an dem geheizten Draht auftretende Kühleffekt besteht auch hier

Fig. 15. Kühleffekt vor der Stirnfläche. Obere Kante. Draht: 6 μ Durchmesser, 2 mm lang, 340° C.

wieder aus dem konstanten Kühleffekt der Schallwelle und der Kühlwirkung des Windes. In verschiedenen Entfernungen von der Stirnfläche eines 90°-Quarzes wurde der Meßdraht parallel zu dieser verschoben, und

zwar zunächst in der Höhe der oberen Stirnflächenkante. In Fig. 15 ist als Abszisse die Stellung des Meßdrahtes und als Ordinate sein Widerstand aufgetragen. Während bei 1 mm Abstand drei scheinbare Maxima der Abkühlung auftreten, die auf der Interferenzwirkung verschiedener Stirnflächenelemente beruhen, ist in größerer Entfernung nur noch an *einer* Stelle eine hauptsächliche Abkühlung vorhanden. Ebenso wurden dann noch Meßreihen in der Höhe der Quarzmitte und seiner unteren Kante

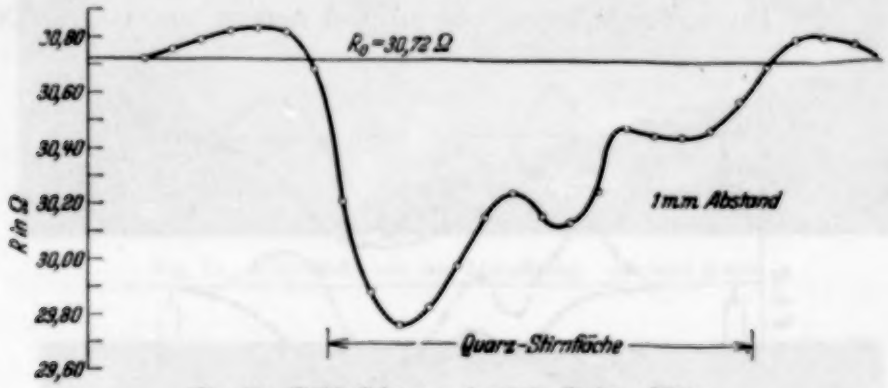


Fig. 16. Kühleffekt vor der Stirnfläche. Mitte.
Draht: 6 μ Durchmesser, 2 mm lang, 340° C.

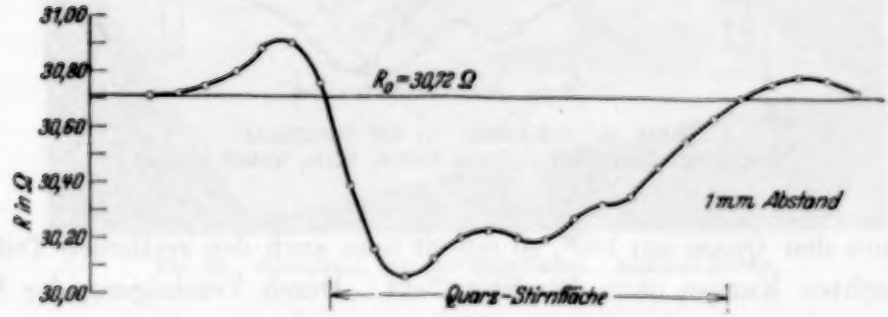


Fig. 17. Kühleffekt vor der Stirnfläche. Untere Kante.
Draht: 6 μ Durchmesser, 2 mm lang, 340° C.

gelegt, von denen die Fig. 16 und 17 je ein Beispiel geben. In der Meßreihe „Mitte" treten die durch Interferenzen bedingten Abkühlungsmaxima am stärksten hervor; außerdem macht sich hier, in höherem Grade jedoch bei der Meßreihe „Untere Kante" eine Störung bemerkbar. Die Widerstandswerte für die den Seitenkanten gegenüberliegenden Punkte steigen über den Ruhewert des Drahtwiderstandes an. Der Meßdraht muß also dort eine zusätzliche Erwärmung erfahren. Aus der Tatsache, daß diese Störung nie an der oberen Kante auftritt und sich nach der unteren Kante hin in wachsendem Maße zeigt, ist zu schließen, daß es sich auch hier um eine Beeinflussung des Konvektionsstromes handelt. Während an der oberen

Kante der Konvektionsstrom ungestört abfließen kann, wird an der unteren Kante stets eine Komponente des Windes vorhanden sein, die das Abströmen erschwert, so daß eine Übererwärmung des Drahtes eintreten kann. Um nun die genannte Störung nach Möglichkeit auszuschalten, wurde der Gang der Messung wie folgt geändert: Der Quarz wurde auf eine seiner Seitenkanten gestellt und der Meßdraht, wie vorher horizontal, jetzt von oben nach unten an der Stirnfläche vorbeigeführt. Die so gewonnenen Kurven (Fig. 18) waren in ihrem oberen Teil nahezu ungestört. Drehte

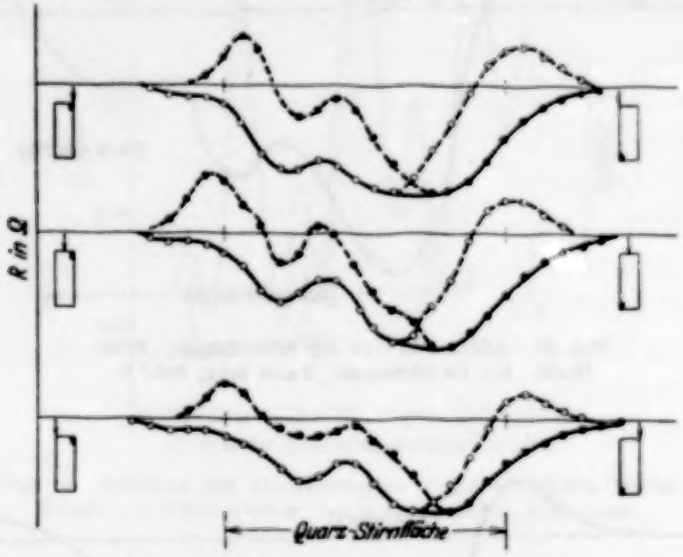


Fig. 18. Kühleffekt vor der Stirnfläche.
Ungestörte Meßreihen: Obere Kante, Mitte, untere Kante.

man nun den Quarz um 180°, so erhielt man auch den restlichen Teil der gewünschten Kurven ohne den Störeffekt. Durch Vereinigung der Meßergebnisse konnte also für jede Meßreihe eine weitgehend ungestörte Kurve erhalten werden.

Es wurde nun vor der Stirnfläche eines 90°-Quarzes (bei den zur Verfügung stehenden 71°-Quarzen konnte wegen ihrer ungünstigen Abmessungen die eben beschriebene Störung nicht vollkommen beseitigt werden) in verschiedenen Abständen ein Netz von Meßpunkten gelegt: In Ebenen parallel zur Stirnfläche wurden mehrere aufeinander senkrechte Meßreihen aufgenommen und zu einem räumlichen Kurvennetz zusammengesetzt. Dies wurde dann zur besseren Veranschaulichung mit Paraffin ausgegossen und modelliert. Die Fig. 19 und 20 zeigen zwei so erhaltene Reliefs für 5 und 10 mm Abstand. Die auf den Grundplatten sichtbaren Linien zeigen die Lage der Meßreihen; die auf diesen erhaltenen Kurven erscheinen als dunkle Linien auf den Reliefs. Für den Abstand 10 mm ist das Relief

niedriger und breiter als für den Abstand 5 mm, weil mit wachsender Entfernung die seitliche Ausdehnung des Schallstrahles zunimmt. Eine zur

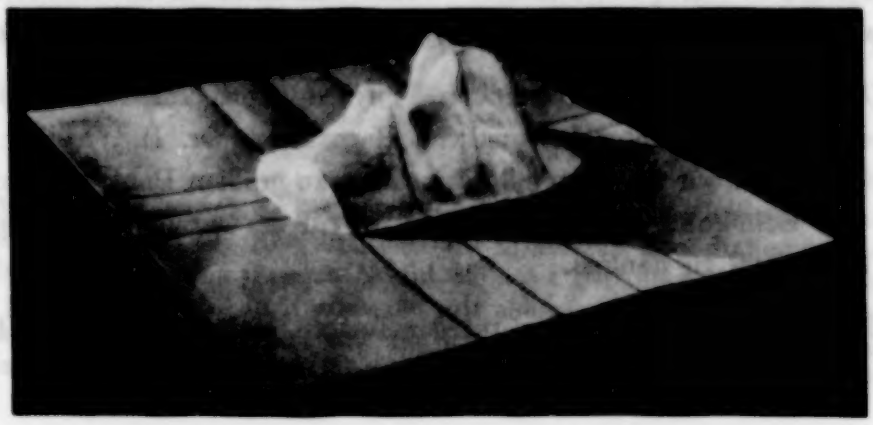


Fig. 19. Kühleffekt vor der Stirnfläche. Abstand 5 mm.

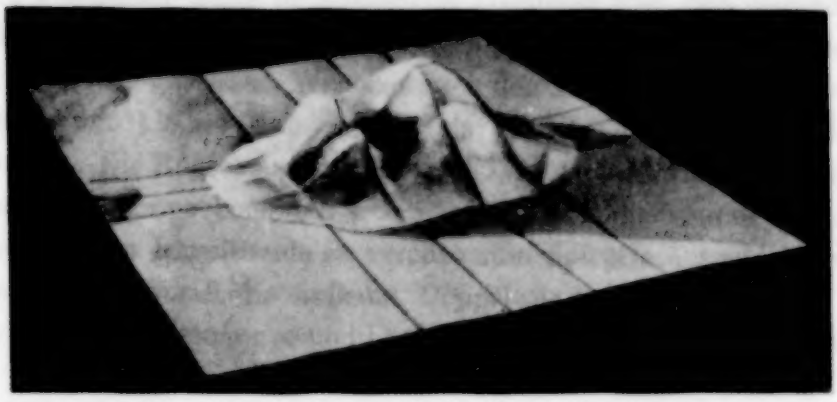


Fig. 20. Kühleffekt vor der Stirnfläche. Abstand 10 mm.

Kontrolle durchgeführte Wägung der beiden Reliefs ergab eine befriedigende Gewichtsübereinstimmung.

§ 4. Zusammenfassung.

Durch mikroskopische Beobachtungen verschiedener Quarzoszillatoren wurde ihre Schwingungsform und -amplitude bestimmt. Während ein 90^0-Quarz auf einer Seite der Stirnfläche stärker schwingt, ist bei einem 71^0-Quarz die Amplitude über die ganze Stirnfläche gleich.

Die zwischen der Quarzstirnfläche und einem Reflektor sich ausbildenden stehenden Wellen wurden mit Wollastondrähten ausgemessen. Aus den so erhaltenen Kurven läßt sich mit großer Genauigkeit die akustische Halbwellenlänge und damit die benutzte Eigenfrequenz des Quarzes er-

mitteln. Es wird ferner ein in stehenden Wellen von großer Intensität auftretender Effekt beschrieben.

Messungen mit punktförmigen Wollastondrähten in fortschreitenden Wellen ergeben die Geschwindigkeitsverteilung vor den Quarzstirnflächen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Waetzmann ausgeführt, dem wir für wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet sind. Der Helmholtz-Gesellschaft haben wir für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel zu danken.

Breslau, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, 20. Mai 1933.

Ramaneffekt einiger komplexer Cyanide.

(Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung. IV[1]).

Von **R. Samuel** und **Mohd. Jan Khan** in Aligarh, Brit. Indien.

(Eingegangen am 24. Mai 1933.)

Der Ramaneffekt komplexer Cyanide des Cr, Co, Ni, Ru und Rh werden gemessen. Die Komplexe mit der Koordinationszahl 6 besitzen zwei Ramanfrequenzen, die als die Schwingung C gegen N und die der CN-Gruppe gegen das Zentralatom gedeutet werden. In Komplexen mit anderer Koordinationszahl fehlt die zweite. Dieses Ergebnis läßt auf die homöopolare Natur der Koordinationsbindung und auf einen Unterschied im Bindungsmechanismus bei verschiedener Koordinationszahl schließen.

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über Absorptionsspektren komplexer Salze in wässerigen Lösungen und ihre Veränderung unter dem Einfluß von Fremdionen haben wir auch die Ramanfrequenzen einiger Komplexe gemessen. Wir benutzten den Dreiprismenspektrographen von Zeiss mit kleiner Kamera, die ein großes Öffnungsverhältnis von $f : 3{,}9$ besitzt. Die Röhre, die die wässerigen Lösungen der Salze enthielt und die Quecksilberlampe befanden sich in den Brennlinien eines metallenen Ellipsoids, dessen Innenwände zu verchromten Spiegeln ausgebildet waren. Kühlwasser floß durch die äußeren Doppelwände und durch eine Glasküvette zwischen Bogenlampe und Lösung, an der auch Glasfilter angebracht werden konnten.

Die Einrichtung war von den Zeisswerken auf unsere Anregung hin konstruiert worden, um eine Vorrichtung zu schaffen, die es erlaubt, den Ramaneffekt von Stoffen zu untersuchen, von denen nur geringe Mengen zur Verfügung stehen. Sie hat sich ausgezeichnet bewährt. Die Justierung nach der jeweiligen Zündung der Lampe bereitete anfangs Schwierigkeiten, sie waren aber sofort überwunden, als wir den ganzen Apparat schwenkbar aufhängten. Wir erhielten die Hauptlinien organischer Stoffe bei einer Spaltbreite von 0,04 mm in wenigen Sekunden. Zur Ausmessung wurde der Abbekomparator von Zeiss benutzt, der den geringsten Meßfehler zu gewährleisten scheint. Die Untersuchung der Lösungen komplexer Salze war trotzdem nicht ganz so einfach. Nicht nur ist die Zahl der Streu-

[1]) Frühere Arbeiten dieser Serie: R. Samuel, ZS. f. Phys. **70**, 43, 1931; R. Samuel u. Advi Rao R. Despande, ebenda **80**, 395, 1933; R. Samuel A. Hafiz Khan u. Nazir Ahmad, ZS. f. phys. Chem. (B) im Druck (zitiert als I, II und III.)

zentren in Lösung sehr viel geringer, sondern auch die Lichtabsorption der Lösungen stört wesentlich, und in einigen Fällen wie $K_2[Pt(CN)_4]$ war das Fluoreszenzspektrum so stark, daß eine Messung unmöglich war. Im allgemeinen betrug die Expositionszeit bei 0,04 mm Spaltbreite 10 bis 15 Stunden, in einigen Fällen bei 0,15 mm Spaltbreite 2 bis 4 Stunden. Endgültig wurden die Ramanspektren der folgenden Salze gemessen:

1. $K_3[Co(CN)_6]$ in molarer Lösung. Diese absorbiert bereits stark im blauen und violetten Teil des Spektrums. Spaltbreite 0,04 mm, Expositionszeit 12 Stunden. Zwei Ramanlinien wurden gefunden und durch ein gelbes Filter festgestellt, daß sie beide durch die grüne Hg-Linie 5460,7 erregt werden. Die Ramanfrequenzen betragen 405 und 2148 cm^{-1} (siehe Tabelle 2). J. Damaschun[1]) findet 340 und 2141 cm^{-1}.

2. $K_4[Ru(CN)_6]$: Spaltbreite 0,04 mm, $^1/_4$ mol. Lösung, Expositionszeit 15 Stunden. Vier Ramanlinien werden gefunden, die Zahlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Erregende Hg-Linien			Ramanlinien				Ramanfrequenz ν in cm^{-1}
	λ in AE	ν (cm^{-1})	Intensität	Erregende Linie	Ramanlinie λ in AE	Ramanlinie ν in cm^{-1}	Intensität	
1	3983,95	25 093,6	6					
2	4046,5	24 705,8	10					
3	4077,7	24 516,7	9					
4	4108,0	24 335,9	6					
5	4339,2	23 039,5	6					
6	4347,5	22 995,5	6					
7	4358,3	22 938,1	10					
8				24 705,8	4416,8	22 634,5	0,6	2071
9				24 705,8	4424,0	22 597,6	0,3	2108
10				22 938,1	4432	22 546	0,0	(381)
11				22 938,1	4789,6	20 872,8	0,6	2065
12				22 938,1	4799,0	20 831,9	0,3	2106
13	4960,3		5					

In diesem Falle ist es schwer zu entscheiden, welche die anregende Hg-Linie ist. Ein Filter konnte infolge des Bruches der inneren Kühlküvette, die hier nicht so schnell ersetzt werden konnte, nicht angewandt werden. Die Annahme, daß Linie (8) und (9) durch (2) und (11) und (12) durch (7) angeregt wird, steht mit berechneten Ramanfrequenzen in bester Übereinstimmung. Die andere Annahme, daß (9) durch (7) angeregt wird ($\Delta\nu$ dann 340 cm^{-1}), bringt uns mit den Intensitätsbetrachtungen in Konflikt, und die Anregung von (8) und (9) durch (7) ist gleichfalls

[1]) J. Damaschun, ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 81, 1932.

weniger wahrscheinlich. Wir halten die Zuordnung mit den Ramanfrequenzen 381, 2068 und 2107 cm^{-1} für die beste.

3. $K_4[Cr(CN)_6]$, mol. Lösung, Spaltbreite 0,04 mm, 15 Stunden Exposition. Die Absorption der Lösung geht fast bis zur grünen Hg-Linie. Zwei Ramanlinien wurden gefunden, die bei 619 und 2130 cm^{-1} liegen (s. Tabelle 2). Nach Damaschun liegt die erste bei 782; für die zweite ist 2137 cm^{-1} angegeben; während sie aber bei uns mit verhältnismäßig großer Intensität auftritt, wird sie dort als schwach bezeichnet.

4. $K_3[Rh(CN)_6]$, $^1/_2$ mol. Lösung, Spaltbreite und Exposition wie unter 3. Zwei Ramanlinien wurden gefunden, die Frequenzen sind 593 und 2149 cm^{-1}.

5. $K_2[Ni(CN)_4]$, molare Lösung. Das blaue und violette Spektrum werden absorbiert. Mit Spaltbreite 0,04 wurde auch bei 20 Stunden Expositionszeit nur eine Ramanlinie gefunden, sie entspricht der kurzwelligen der beiden, die bei den Komplexen mit der Koordinationszahl 6 stets auftraten. Um endgültig festzustellen, ob die tiefere Frequenz hier fehlt, wurde eine Spaltbreite von 0,15 mm gewählt (die Dispersion genügte noch). Dann erscheint die eine Linie schon bei 15 Minuten Exposition. Auch bei einer Expositionszeit von 4 Stunden, was also ungefähr 16mal länger ist als die normale Expositionszeit mit engem Spalt, konnte keine zweite Linie mit kleinerer Frequenz gefunden werden. Die allein auftretende Ramanlinie besitzt 2144 cm^{-1}.

6. $K_2[Ni(CN)_3]$, molare Lösung von gelber Farbe. Spaltbreite 0,15 mm. Auch bei 3 Stunden Expositionszeit wurde nur eine Ramanlinie mit 2142 cm^{-1} gefunden.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse (unter Berücksichtigung von Tabelle 1) noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 2.

	Erregende Linie		Intensität	Ramanlinie		Intensität	Ramanfrequenz cm^{-1}	Bemerkungen
	λ (AE)	ν (cm^{-1})		λ (AE)	ν (cm^{-1})			
$K_3[Co(CN)_6]$	5460,73	18 308	10	5584,1	17 903	0,2	405	
				6184,4	16 160	0,4	2148	
$K_4[Cr(CN)_6]$	5460,73	18 308	10	5650,5	17 688,9	0,0	619	schwach
				6178,6	16 177,8	0,5	2130	
$K_3[Rh(CN)_6]$	4046,5	24 706	10	4146	24 113	0,1	593	
	4358,3	22 938	10	4827,1	20 789	0,4	2149	
$K_2[Ni(CN)_4]$	5460,73	18 308	10	6184,8	16 164	1,0	2144	
$K_2[Ni(CN)_3]$	5460,73	18 308	10	6184,0	16 166	0,4	2142	
$K_4[Ru(CN)_6]$							381	schwach
							2068	
							2107	

Diskussion der Resultate. Als allgemeines Ergebnis können wir feststellen, daß wir bei komplexen Salzen zwei Ramanlinien finden, eine bei 2100 bis 2140 cm^{-1}, die andere zwischen 300 und 600 cm^{-1}. Die erste ist zweifellos die, die der Schwingung C gegen N im CN entspricht. Man findet für diese[1]) in Verbindungen (Me = einwertiges Metall, R = aliphatisches Radikal):

Me · (CN)	2087 cm^{-1}
Me · S · (CN)	2064 „
R · S · (CN)	2148 „
R · (CN)	2250 „
$(CN)_2$	2334 „

Die Zahlen zeigen, daß die CN-Frequenz steigt, je mehr sich die Bindung dem homöopolaren Typ nähert. Natürlich hängt die Höhe der Frequenz auch vom Atomgewicht ab, z. B. 2064 cm^{-1} im —S—(CN) und 2183 cm^{-1} im —O—(CN), aber die obigen Zahlen zeigen doch, daß niedrige Frequenz auf heteropolare, hohe auf homöopolare Bindung der (CN)-Gruppe an das Molekül schließen läßt. Das wird auch bestätigt, wenn wir Verbindungen betrachten, die dem Komplexen ähnlicher sind. Die CN-Schwingung beträgt z. B.

2139 cm^{-1} in $K[Ag(CN)_2]$,
2161 cm^{-1} in $K_4[Fe(CN)_6]$ (Kristall),
2192 cm^{-1} in $Hg(CN)_2$[2]),

ist also immer größer als bei heteropolarer Bindung. Da auch die Messung der Absorptionsspektren bereits unabhängig zu dem gleichen Schluß geführt hat, zeigt die Höhe der Frequenz in den von uns gemessenen Komplexen der Cyaniden des Cr, Co, Ni und Rh, daß hier das CN homöopolar gebunden ist, was den Charakter der Koordinationsbindung kennzeichnet. Anders liegt der Fall im $K_4[Ru(CN)_6]$. Dieses Salz ist das schwerere Homolog des $K_4[Fe(CN)_6]$ und für dieses fand Krishnamurti[3]) im Kristall die Frequenz 2161 cm^{-1}, J. Damaschun (l. c.) fand in Lösung zwei intensive Linien mit 2051 und 2092 cm^{-1} und zwei schwächere mit 2153 und 2195 cm^{-1}. Konzentration und Zuordnung sind nicht angegeben, so daß nichts darüber ausgesagt werden kann, ob bei diesen Komplexen die Änderung der Aggregatzustände eine erhebliche Rolle spielt. Die Hexacyanide des Fe^{II} und Ru^{II}

[1]) Wegen Einzelheiten vgl. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin 1931, und Tabellen von Landolt-Börnstein, Roth und Scheel.

[2]) Über den mehr homöopolaren Charakter der Hg-Verbindungen vgl. z. B. R. Samuel u. L. Lorenz, ZS. f. Phys. **59**, 53, 1929.

[3]) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 663, 1930.

sind diamagnetisch; in der Theorie von Sidgwick[1]) heißt das, daß sie durch Beanspruchung von zehn fremden Elektronen durch das Metallion die Konfiguration des nächsten Edelgases Xenon erreichen. In der Theorie von Lessheim, Meyer und Samuel[2]) bedeutet es, daß die sechs vorhandenen *d*-Elektronen gerade eine Untergruppe füllen, wie im $^5D_0$-Term des freien Fe. Diese Elektronen sollen auch die unpolare koordinative Bindung vermitteln (vgl. auch I und III), und es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Bindungsmechanismus dieser Salze dem der heteropolaren etwas näher steht. Wir hätten es dann mit einem (CN)-Ion zu tun, das seinerseits mit dem Metallion durch homöopolare Bindung verknüpft ist und, wie es scheint, in den diamagnetischen Komplexen seine Selbständigkeit als Ion mehr bewahrt. Diese Abweichung der Zahlen bei den beiden homolog gebauten Salzen von denen der übrigen scheint recht bemerkenswert zu sein.

Die niedrigere Ramanfrequenz liegt zwischen 300 und 600 cm^{-1}. Sie tritt offensichtlich auf bei den komplexen Cyaniden mit der Koordinationszahl 6[3]) und fehlt trotz 16mal längerer Expositionszeit bei denen mit niederer Koordinationszahl. Vermutlich ist sie als Schwingung der CN-Gruppe gegen das zentrale Ion zu deuten und die Höhe der Frequenz hängt von seiner Ladung und Konfiguration ab. Hierüber kann Genaueres erst durch weitere Messungen ermittelt werden.

Die Höhe der Schwingung C gegen N zeigt, in vollkommener Übereinstimmung mit den Messungen der Absorptionsspektren (vgl. I, II und III), daß die koordinative Bindung als eine Abart der homöopolaren aufzufassen ist. Das Auftreten einer zweiten Schwingung bei den einen und ihr Fehlen bei den anderen Komplexen deutet zum erstenmal deutlich einen Unterschied im Bindungsmechanismus zwischen den Komplexen mit 6 und denen mit weniger Liganden an.

Department of Physics, Muslim University Aligarh, Brit. Indien.

---

[1]) Vgl. N. V. Sidgwick, Electronic Theory of Valency.

[2]) H. Lessheim, Jul. Meyer u. R. Samuel, ZS. f. Phys. **43**, 199, 1927; ZS. f. anorg. Chem. **165**, 253, 1927.

[3]) Nur gerade wieder beim Ru-Salz ist sie vielleicht noch nicht ganz ausreichend gesichert, weniger weil Linie 10 in Tabelle 2 schwach ist, als vielmehr weil eine entsprechende Linie von Damaschun im Fe-Komplex nicht angegeben ist.

Zur generellen Feldtheorie. Semivektoren und Spinraum.

(G. F. VII)

Von **J. A. Schouten** in Delft.

(Eingegangen am 15. April 1933.)

Die Semivektoren von Einstein und Mayer entstehen, wenn man die Komponenten der Spinvektoren und ihrer Konjugierten in den invarianten Ebenen des Spinraumes überquer zusammenfaßt. Der Raum der Semivektoren erster bzw. zweiter Art ist die Mannigfaltigkeit der Systeme von zwei einfachen Bivektoren der lokalen Raumzeitwelt, die in zwei Ebenen des ersten bzw. zweiten Ebenensystems auf dem Nullkegel liegen. Sobald in der projektiven Theorie ein elektromagnetisches Feld auftritt, ist die Rechnung mit Spinvektoren einfacher als die mit Semivektoren.

Einleitung. In einer vorigen Mitteilung[1]) wurde gezeigt, daß der Spinraum die Gesamtheit der ∞^4 gebundenen Vektoren ist, die in den ∞^3 Geraden auf der Einheitskugel der lokalen Raumzeitwelt liegen. Ferner, daß es unter Zugrundelegung der fünfdimensionalen orthogonalen Gruppe in der lokalen R_5 zwei invariante Größen im Spinraum gibt, einen Bivektor χ_{AB} und eine Hermitesch symmetrische Größe $\omega_{\bar{A}B}$ und, bei Beschränkung auf die vierdimensionale orthogonale Gruppe, außerdem noch einen invarianten Bivektor η_{AB}.

Inzwischen haben A. Einstein und W. Mayer[2]), ausgehend von einer invarianten Zerlegung der Transformationen der vierdimensionalen orthogonalen Gruppe, eine andere Größenart, die *Semivektoren*, aufgefunden, die sich zwar anders transformieren als die Spinvektoren, aber doch mit diesen in engerem Zusammenhang stehen. Diesem Zusammenhang ist die vorliegende Arbeit gewidmet. Zunächst werden die Semivektoren abgeleitet, und zwar anders als bei Einstein und Mayer[2]), unter Verwendung eines fundamentalen Satzes über reelle Lorentztransformationen. Die Semivektoren sind die Vektoren erster und zweiter Art einer Hilfs-R_4, den *Semiraum*, der sich in doppelter Weise auf die lokale Raumzeitwelt abbilden läßt, einmal mit seinen Vektoren erster Art unter Zugrundelegung derjenigen orthogonalen Transformationen, die das eine System der Geraden auf der Quadrik im Unendlichen in Ruhe lassen, einmal mit seinen Vektoren zweiter Art,

---

[1]) J. A. Schouten, Zur generellen Feldtheorie; Raumzeit und Spinraum, ZS. f. Phys. **81**, 405—417, 1933. Hier zitiert als G. F. V.

[2]) A. Einstein u. W. Mayer, Semivektoren und Spinoren. Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1933, S. 522—550, Nr. 32.

wobei das zweite System die Rolle des ersten übernimmt. Der Semiraum enthält ∞^1 invariante Ebenen, die bei den beiden Abbildungen den Ebenen durch den Ursprung der lokalen Raumzeitwelt und den Geraden des einen bzw. anderen Systems entsprechen.

Sodann betrachten wir den Spinraum, und zwar im Gegensatz zu G. F. V gerade für den Fall, daß auch η_{AB} invariant ist. Es gibt dann zwei komplex konjugierte invariante Ebenen E_2 und $\bar{E}_2$ im Spinraum. Wird das Koordinatensystem mit Rücksicht auf diese Ebenen gewählt, so lassen sich die α^c, χ, ω und η in invarianter Weise zerlegen. Von hier aus kann man nun zwei Wege gehen. Erstens kann man die Vektoren *erster* Art der E_2 mit den Vektoren *zweiter* Art der $\bar{E}_2$ identifizieren und umgekehrt. Dann entsteht die Spinoranalysis einfachster Art, wie sie zuerst von v. d. Waerden[1]) und von Laporte und Uhlenbeck[1]) ausgearbeitet wurde. Zweitens kann man aber unter ausdrücklicher Zurückweisung dieser Identifizierung die Vektoren *erster* Art der E_2 zusammen mit den Vektoren *zweiter* Art der $\bar{E}_2$ einen vierdimensionalen Vektorraum aufspannen lassen und umgekehrt. *Wir zeigen nun, daß diese beiden Vektorräume mit den Räumen der Semivektoren erster bzw. zweiter Art identisch sind.* Semivektoren und Spinvektoren entstehen also auseinander durch Zerlegung und nachfolgende andersartige Zusammenfassung der Zerlegungsstücke. Daraus ergibt sich eine geometrische Deutung der Semivektoren in der lokalen Raumzeitwelt. Die Semivektoren erster (zweiter) Art sind die Paare gebundener Vektoren in den Geraden des ersten (zweiten) Geradensystems auf der Quadrik im Unendlichen. Anders ausgedrückt, jeder Semivektor erster (zweiter) Art ist ein *System von zwei einfachen Bivektoren der lokalen Raumzeitwelt, die in zwei Ebenen des ersten (zweiten) Ebenensystems auf dem Nullkegel liegen.*

Schließlich betrachten wir die kovariante Differentiation von Semivektoren und Spinvektoren. Es stellt sich heraus, daß die Differentiationsformeln bei einer Übertragung, die den Berührungspunkt (G. F. III, S. 644)[2]) invariant läßt, gleich einfach ausfallen. Die Parameter der Übertragung leiten sich in diesem Falle bei den Semivektoren etwas einfacher aus den $\left\{ \begin{matrix} k \\ i\,j \end{matrix} \right\}$ ab als bei den Spinvektoren. Bei der allgemeineren Übertragung, die sich in der projektiven Feldtheorie beim Auftreten eines elektromagnetischen Feldes einstellt, verdienen die Spinvektoren dagegen den Vorzug,

[1]) Vgl. die Fußnoten auf S. 405 von G. F. V.

[2]) G. F. III: J. A. Schouten u. D. van Dantzig, Generelle Feldtheorie. ZS. f. Phys. **78**, 639—667, 1932.

da bei den Semivektoren das kovariante Differential nicht nur vom Vektor selbst, sondern auch noch von seinem konjugierten abhängt.

1. Semivektoren. Zur Ableitung der Semivektoren gehen wir von folgendem Satz aus:

Durch geeignete Wahl des orthogonalen Bezugssystems in der lokalen Raumzeitwelt läßt sich jede reelle Lorentztransformation[1])

$$'v^\nu = R^\nu_{.\lambda}\, v^\lambda \tag{1,1}$$

auf die Form bringen:

$$\left.\begin{aligned} R_{\mu\lambda} = {} & (\overset{i}{1}_\mu \overset{i}{1}_\lambda + \overset{i}{2}_\mu \overset{i}{2}_\lambda)\cos\varphi - (\overset{i}{1}_\mu \overset{i}{2}_\lambda - \overset{i}{2}_\mu \overset{i}{1}_\lambda)\sin\varphi \\ & + (\overset{i}{3}_\mu \overset{i}{3}_\lambda - \overset{i}{4}_\mu \overset{i}{4}_\lambda)\mathfrak{Cof}\,\psi - (\overset{i}{3}_\mu \overset{i}{4}_\lambda - \overset{i}{4}_\mu \overset{i}{3}_\lambda)\mathfrak{Sin}\,\psi. \end{aligned}\right\}^2) \tag{1,2}$$

Anders gesagt, jede reelle Lorentztransformation ist, bei geeigneter Wahl des Bezugssystems Resultante einer gewöhnlichen Drehung

$$\left.\begin{aligned} 1 &\rightarrow 1\cos\varphi + 2\sin\varphi, \\ 2 &\rightarrow -1\sin\varphi + 2\cos\varphi \end{aligned}\right\}^3) \tag{1,3}$$

in der 1, 2-Ebene und einer „speziellen Lorentztransformation", d. h. einer Transformation

$$\left.\begin{aligned} 3 &\rightarrow 3\,\mathfrak{Cof}\,\psi + 4\,\mathfrak{Sin}\,\psi, \\ 4 &\rightarrow 3\,\mathfrak{Sin}\,\psi + 4\,\mathfrak{Cof}\,\psi \end{aligned}\right\} \tag{1,4}$$

in der 3, 4-Ebene. Mit dem Beweise dieses Satzes, der schon öfters in der Literatur aufgetaucht ist, wollen wir uns hier nicht abgeben.

Da die reellen Lorentztransformationen eine Untergruppe der vierdimensionalen orthogonalen Gruppe bilden, die eine kontinuierliche Gruppe im Lieschen Sinne ist, läßt sich jede ihrer Transformationen in der Gruppenmannigfaltigkeit von der Identität ausgehend in kontinuierlicher Weise erreichen und also auch durch eine bestimmte infinitesimale Transformation erzeugen. Für die zu (1, 2) gehörige infinitesimale Transformation

$$\mathrm{d}\,v^\nu = f^\nu_{.\lambda}\, v^\lambda\, \mathrm{d}\,t \tag{1,5}$$

---

[1]) Unter „reelle Lorentztransformation" wollen wir eine reelle orthogonale Transformation verstehen, mit Determinante $+1$, die die beiden Teile des zeitartigen Gebietes nicht vertauscht.

[2]) $\overset{i}{1}^\varkappa$, $\overset{i}{2}^\varkappa$, $\overset{i}{3}^\varkappa$ und $\overset{i}{4}^\varkappa$ sind die kontravarianten orthogonalen Maßvektoren: $\overset{i}{1}^\varkappa \overset{i}{1}_\varkappa = \overset{i}{2}^\varkappa \overset{i}{2}_\varkappa = \overset{i}{3}^\varkappa \overset{i}{3}_\varkappa = -\overset{i}{4}^\varkappa \overset{i}{4}_\varkappa = +1$.

[3]) Mit $\rightarrow$ bezeichnen wir stets eine Punkttransformation, also keine Koordinatentransformation, und es bedeutet z. B. $1 \rightarrow 1\cos\varphi + 2\sin\varphi$, daß ein Vektor, der erst mit dem kontravarianten Maßvektor $\overset{i}{1}$ zusammenfiel, sich nach der Transformation mit $\overset{i}{1}\cos\varphi + \overset{i}{2}\sin\varphi$ deckt. Ist $'v^k$ der aus v^k entstehende Vektor, so ist also bei der Transformation (1, 3)

$$'v^1 = v^1\cos\varphi - v^2\sin\varphi,$$
$$'v^2 = v^1\sin\varphi + v^2\cos\varphi.$$

findet man leicht

$$f_{\mu\lambda}\, t = -(\overset{i}{}_{1}\overset{i}{}_{\mu}\overset{i}{}_{2}\overset{i}{}_{\lambda} - \overset{i}{}_{2}\overset{i}{}_{\mu}\overset{i}{}_{1}\overset{i}{}_{\lambda})\,\varphi - (\overset{i}{}_{3}\overset{i}{}_{\mu}\overset{i}{}_{4}\overset{i}{}_{\lambda} - \overset{i}{}_{4}\overset{i}{}_{\mu}\overset{i}{}_{3}\overset{i}{}_{\lambda})\,\psi \tag{1,6}$$

oder kurz

$$f t = -[12]\,\varphi - [34]\,\psi; \qquad [12] = \overset{i}{}_{1}\overset{i}{}_{2} - \overset{i}{}_{2}\overset{i}{}_{1},\ [34] = \overset{i}{}_{3}\overset{i}{}_{4} - \overset{i}{}_{4}\overset{i}{}_{3} \tag{1,7}$$

und es ist

$$R = e^{f t} = A + f t + \frac{1}{2!} f^2 t^2 + \cdots \tag{1,8}$$

Bei einer orthogonalen Transformation erleiden die sechs orthogonalen Bestimmungszahlen F_{ij} eines reellen Bivektors eine lineare Transformation. Ist die Transformation eine reelle Lorentztransformation, so transformiert sich dabei merkwürdigerweise jede der drei Kombinationen von Bestimmungszahlen

$$\alpha)\ \begin{cases} F_{23} + iF_{14}, \\ F_{31} + iF_{24}, \\ F_{12} + iF_{34}, \end{cases} \qquad \beta)\ \begin{cases} F_{23} - iF_{14}, \\ F_{31} - iF_{24}, \\ F_{12} - iF_{34} \end{cases} \tag{1,9}$$

für sich, und zwar dreidimensional komplexorthogonal (also mit sechs reellen Parametern), und die Transformationen sind zueinander konjugiert komplex. Von der Gruppe der reellen Lorentztransformationen mit sechs reellen Parametern gibt es also zwei verschiedene komplex konjugierte dreidimensionale Darstellungen, die durch $(1,9\,\alpha)$ und die zu $(1,9\,\alpha)$ konjugierten Ausdrücke $(1,9\,\beta)$ vermittelt werden. Jeder Bivektor läßt sich also darstellen durch die Kombination von zwei Vektoren, einen in der einen und einen in der anderen R_3, und folglich in eindeutiger Weise zerlegen in zwei Bivektoren, die sich je rein durch einen Vektor in einer R_3 darstellen lassen. Jeder dieser Teile ist dadurch ausgezeichnet, daß entweder die drei Ausdrücke $(1,9\,\alpha)$ oder die $(1,9\,\beta)$ verschwinden. Der erste ist eine Summe von Vielfachen der drei Bivektoren $[12] - i\,[34]$, cycl. 1, 2, 3, der zweite stellt sich in derselben Weise zusammen aus $[12] + i\,[34]$ cycl.[1]). Wir wollen diese speziellen Bivektoren bzw. $-$- und $+$-Bivektoren nennen. Man zeigt leicht, daß die Multiplikation (Überschiebung) eines $-$-Bivektors mit einem $+$-Bivektor kommutativ ist. Wenden wir diese Zerlegung an auf den Bivektor $f_{\mu\lambda}$ aus (1, 6), so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} -\text{-Bivektor:}\ f' t &= -\frac{\varphi + i\psi}{2}\,\{[12] - i[34]\}, \\ +\text{-Bivektor:}\ f'' t &= -\frac{\varphi - i\psi}{2}\,\{[12] + i[34]\}. \end{aligned}\right\} \tag{1,10}$$

[1]) Man bedenke, daß $\overset{i}{}_{1}\overset{i}{}_{\lambda} = \overset{1}{}_{i}\overset{}{}_{\lambda}$; $\overset{i}{}_{2}\overset{i}{}_{\lambda} = \overset{2}{}_{i}\overset{}{}_{\lambda}$; $\overset{i}{}_{3}\overset{i}{}_{\lambda} = \overset{3}{}_{i}\overset{}{}_{\lambda}$; $\overset{i}{}_{4}\overset{i}{}_{\lambda} = -\overset{4}{}_{i}\overset{}{}_{\lambda}$ und $f_{\mu\lambda} = f_{\overset{j}{}\overset{i}{}} \overset{i}{}_{\mu}\overset{i}{}_{\lambda}$; $\mu, \lambda = 1, 2, 3, 4$; $i, j = 1, 2, 3, 4$.

Wegen der obenerwähnten Kommutativität läßt die zu f' gehörige infinitesimale Transformation alle $+$-Bivektoren invariant und ebenso die zu f'' gehörige alle $-$-Bivektoren. Diese infinitesimalen Transformationen erzeugen die komplex konjugierten orthogonalen Transformationen

$$\left.\begin{matrix} Q \\ \overline{Q} \end{matrix}\right\} = A\cos\left(\frac{\varphi}{2} \pm i\,\frac{\psi}{2}\right) + \{-[12] \pm i[34]\}\sin\left(\frac{\varphi}{2} \pm i\,\frac{\psi}{2}\right), \quad (1,11)$$

von denen also Q alle $+$-Bivektoren und $\overline{Q}$ alle $-$-Bivektoren invariant läßt und deren Produkt R ist:

$$R = Q\overline{Q} = \overline{Q}Q. \quad (1,12)$$

Wir nennen jede durch einen infinitesimalen $\pm$-Bivektor erzeugte orthogonale Transformation eine $\pm$-Transformation. Jede $\pm$-Transformation ist dann mit jeder $\mp$-Transformation kommutativ. Ist R also Produkt zweier reeller Lorentztransformationen R' und R'' und werden beide zerlegt, so ist infolge dieser Kommutativität

$$R = R'R'' = Q'\overline{Q}'Q''\overline{Q}'' = Q'Q''\overline{Q}'\overline{Q}'', \quad (1,13)$$

d. h. die $+$-Transformationen kombinieren sich für sich unabhängig von den $-$-Transformationen und umgekehrt. Jeder endlichen reellen Lorentztransformation sind also jetzt in eindeutiger Weise zwei komplexkonjugierte orthogonale Transformationen zugeordnet, d. h. es gibt zwei komplexkonjugierte Darstellungen der reellen Lorentzgruppe durch eine sechsparametrige Untergruppe der komplexen orthogonalen Gruppe in R_3, eben die Gruppe aller Transformationen Q bzw. $\overline{Q}$.

Aus der Transformationseigenschaft der reellen orthogonalen Bezugssysteme folgt, daß Q bei beliebiger Wahl des orthogonalen Bezugssystems übergeht in

$$Q = \overset{0}{\alpha}A + \overset{1}{\alpha}\underset{1}{Q} + \overset{2}{\alpha}\underset{2}{Q} + \overset{3}{\alpha}\underset{3}{Q};\ \text{konj}^1);\ (\overset{0}{\alpha})^2 + (\overset{1}{\alpha})^2 + (\overset{2}{\alpha})^2 + (\overset{3}{\alpha})^2 = 1, \quad (1,14)$$

wo

$$\underset{1}{Q} = -[23] + i[14];\quad \text{cycl. } 1, 2, 3;\ \text{konj.} \quad (1,15)$$

Aus der letzten Gleichung folgt aber, daß

$$\left.\begin{matrix} \underset{1}{Q}\underset{1}{Q} = -A \\ \underset{2}{Q}\underset{3}{Q} = -\underset{3}{Q}\underset{2}{Q} = \underset{1}{Q} \end{matrix}\right\} \text{cycl. } 1, 2, 3;\ \text{konj.} \quad (1,16)$$

Die Q bilden also mit A ein *Quaternionsystem* und ebenso die $\overline{Q}$, und diese beiden Systeme sind miteinander *kommutativ*. Dies ist nicht wunderlich. Die

[1]) „konj" bedeutet, daß die komplexkonjugierte Gleichung hinzuzudenken ist.

∞^{32} komplexen linearen homogenen Transformationen in einer E_4 bilden ja ein assoziatives Zahlensystem mit 16 Einheiten mit komplexen Koeffizienten, das System der *Sedenionen*, und es ist eine überbekannte Tatsache, daß sich ein solches System auf ∞ viele Weisen als kommutatives Produkt zweier Quaternionsysteme auffassen läßt. Ein System von Quaternionen läßt sich aber als System der ∞^8 komplexen linearen Transformationen in E_2 auffassen, folglich läßt sich jede lineare Transformation R in E_4 als Resultante zweier linearer Transformationen $\underset{1}{R}$ und $\underset{2}{R}$ in zwei verschiedenen Hilfs-E_2 auffassen (die mit der E_4 geometrisch nichts zu tun haben!). Schreiben wir vorübergehend die Transformationen in den Hilfs-E_2 mit den Indizes $J, K = \mathrm{I}, \mathrm{II}$; $J', K' = \mathrm{I}', \mathrm{II}'$, so schreibt sich jetzt R mit vier Indizes

$$R^{K\,K'}_{\cdot\,\cdot\,J\,J'} = \underset{1}{R}{}^{K}_{\cdot\,J}\ \underset{2}{R}{}^{K'}_{\cdot\,J'} \tag{1,17}$$

und ein Vektor der E_4 mit zwei Indizes: $v^{K\,K'}$. In unserem Falle haben wir es nicht mit allen linearen Transformationen zu tun, sondern nur mit den reellen Lorentztransformationen, und $\underset{1}{R}$ und $\underset{2}{R}$ lassen sich infolgedessen, wie bewiesen, stets komplexkonjugiert wählen. Es ist nun möglich, die beiden Hilfs-E_2 *in der lokalen Raumzeitwelt selbst* zu realisieren. Um gleichzeitig den Quaternioncharakter von $\underset{1}{Q}, \underset{2}{Q}$ und $\underset{3}{Q}$ und deren Konjugierten scharf hervortreten zu lassen, erinnern wir daran, daß z. B.

$$A\colon \begin{cases} \mathrm{I} \to \mathrm{I}, \\ \mathrm{II} \to \mathrm{II}, \end{cases} \quad \underset{1}{Q}\colon \begin{cases} \mathrm{I} \to +\,\mathrm{II}, \\ \mathrm{II} \to -\,\mathrm{I}, \end{cases} \quad \underset{2}{Q}\colon \begin{cases} \mathrm{I} \to \mp i\,\mathrm{II}, \\ \mathrm{II} \to \mp i\,\mathrm{I}, \end{cases} \quad \underset{3}{Q}\colon \begin{cases} \mathrm{I} \to \pm i\,\mathrm{I}, \\ \mathrm{II} \to \mp i\,\mathrm{II} \end{cases} \tag{1,18}$$

sowohl mit dem oberen als mit dem unteren Vorzeichen eine mögliche zweidimensionale Darstellung eines Quaternionsystems ist, bemerken ferner, daß bei den Punkttransformationen A, $\underset{1}{Q}, \underset{2}{Q}, \underset{3}{Q}$ und ihren Konjugierten die kontravarianten orthogonalen Maßvektoren sich infolge (1, 15) folgendermaßen transformieren:

$$A\colon \begin{cases} 1 \to 1, \\ 2 \to 2, \\ 3 \to 3, \\ 4 \to 4, \end{cases} \quad \underset{1}{Q}\colon \begin{cases} 1 \to \pm i\,4, \\ 2 \to 3, \\ 3 \to -\,2, \\ 4 \to \pm i\,1, \end{cases} \quad \underset{2}{Q}\colon \begin{cases} 1 \to -\,3, \\ 2 \to \pm i\,4, \\ 3 \to 1, \\ 4 \to \pm i\,2, \end{cases} \quad \underset{3}{Q}\colon \begin{cases} 1 \to 2, \\ 2 \to -\,1, \\ 3 \to \pm i\,4, \\ 4 \to \pm i\,3 \end{cases} \tag{1,19}$$

$\overline{Q}_1, \overline{Q}_2, \overline{Q}_3$

und setzen jetzt die Koordinatentransformation an:

$$\left.\begin{aligned} 1' &= {}^1\!/_2\,(+\,i\,1 + 2)\sqrt{2}, & 3' &= {}^1\!/_2\,(-\,3 - 4)\sqrt{2}, \\ 2' &= {}^1\!/_2\,(+\,3 - 4)\sqrt{2}, & 4' &= {}^1\!/_2\,(-\,i\,1 + 2)\sqrt{2}. \end{aligned}\right\}^{1)} \tag{1,20}$$

[1]) $1' = {}^1\!/_2\,(+\,i\,1 + 2)\sqrt{2}$ steht kurz für $e^{\nu}_{1'} = {}^1\!/_2\,(+\,i\,i^{\nu}_{1} + i^{\nu}_{2})\sqrt{2}$. $i_1, \ldots, i_4$ sind die ursprünglichen orthogonalen kontravarianten Maßvektoren, $e_{1'}, \ldots, e_{4'}$ die neuen kontravarianten Maßvektoren.

Dann lauten die Punkttransformationen A, Q, Q, Q in bezug auf die neuen Maßvektoren

$$A:\begin{cases}1'\to 1',\\ 2'\to 2',\\ 3'\to 3',\\ 4'\to 4',\end{cases}\quad \underset{1}{Q}:\begin{cases}1'\to 2',\\ 2'\to -1',\\ 3'\to 4',\\ 4'\to -3',\end{cases}\quad \underset{2}{Q}:\begin{cases}1'\to -i2',\\ 2'\to -i1',\\ 3'\to -i4',\\ 4'\to -i3',\end{cases}\quad \underset{3}{Q}:\begin{cases}1'\to +i1',\\ 2'\to -i2',\\ 3'\to +i3',\\ 4'\to -i4',\end{cases}\qquad (1,21)$$

die sowohl in $1', 2'$ als in $3', 4'$ genau die Form (1, 18) mit dem *oberen* Vorzeichen haben. Jede Transformation Q ist also jetzt eine Summe von zwei Quaternionen, die zu zwei Transformationen mit völlig gleichen Bestimmungszahlen der Vektoren erster Art in der $1', 2'$- und in der $3', 4'$-Ebene in Beziehung stehen. Ebenso führt die zu (1, 20) komplexkonjugierte Transformation

$$\left.\begin{aligned}\bar 1' &= {}^1/_2(-i1+2)\sqrt{2}, & \bar 3' &= {}^1/_2(-3-4)\sqrt{2},\\ \bar 2' &= {}^1/_2(+3-4)\sqrt{2}, & \bar 4' &= {}^1/_2(+i1+2)\sqrt{2}\end{aligned}\right\}\qquad (1,22)$$

zu

$$A:\begin{cases}\bar 1'\to \bar 1',\\ \bar 2'\to \bar 2',\\ \bar 3'\to \bar 3',\\ \bar 4'\to \bar 4',\end{cases}\quad \underset{1}{\bar Q}:\begin{cases}\bar 1'\to \bar 2',\\ \bar 2'\to -\bar 1',\\ \bar 3'\to \bar 4',\\ \bar 4'\to -\bar 3',\end{cases}\quad \underset{2}{\bar Q}:\begin{cases}\bar 1'\to +i\bar 2',\\ \bar 2'\to +i\bar 1',\\ \bar 3'\to +i\bar 4',\\ \bar 4'\to +i\bar 3',\end{cases}\quad \underset{3}{\bar Q}:\begin{cases}\bar 1'\to -i\bar 1',\\ \bar 2'\to +i\bar 2',\\ \bar 3'\to -i\bar 3',\\ \bar 4'\to +i\bar 4',\end{cases}\qquad (1,23)$$

die ebenso sowohl in $\bar 1', \bar 2'$ als in $\bar 3', \bar 4'$ die Form (1, 18) mit dem *unteren* Vorzeichen haben. Bei einer reellen Lorentztransformation des orthogonalen Bezugssystem erleidet das System $1', \ldots, 4'$ eine Transformation, die zu der Transformation von $\bar 1', \ldots, \bar 4'$ komplexkonjugiert ist.

Die Transformation (1, 20) bzw. (1, 22) ist nicht die einzige, die (1, 19) in (1, 21) bzw. (1, 23) überführt. Man zeigt leicht, daß die allgemeinste Transformation, die dies leistet, von der Form ist:

$$\left.\begin{aligned}1' &= p\quad(+i1+2)+q(3+4), & 3' &= r\quad(+i1+2)+s(3+4),\\ 2' &= -q(-i1+2)+p(3-4), & 4' &= -s(-i1+2)+r(3-4),\end{aligned}\right\}\ \text{konj.}\qquad (1,24)$$

Definieren wir also jetzt mit Einstein und Mayer die Semivektoren erster bzw. zweiter Art als Systeme von vier Zahlen, die sich bei einer Lorentztransformation R der Bestimmungszahlen eines Raumzeitvektors mit Q bzw. $\bar Q$ transformieren, so lassen sich diese Semivektoren auffassen als Vektoren erster bzw. zweiter Art eines Hilfsraumes, den Semiraum, dessen Maßvektoren erster bzw. zweiter Art $1', \ldots, 4'$ bzw. $\bar 1', \ldots, \bar 4'$ sich nach (1, 21) bzw. (1, 23) transformieren. Wie in jeder E_4 gibt es im Semiraum kontravariante Vektoren erster Art, die sich linear in den Maßvektoren

$1', \ldots, 4'$, und Vektoren zweiter Art, die sich ebenso in $\bar{1}', \ldots, \bar{4}'$ ausdrücken lassen. In dieser Hilfs-E_4 sind die $1', 2'$-Ebene und die $3', 4'$-Ebene der Vektoren erster Art und ebenso die $\bar{1}', \bar{2}'$-Ebene und die $\bar{3}', \bar{4}'$-Ebene der Vektoren zweiter Art invariant. Die in diesen Ebenen liegenden Semivektoren wollen wir *speziell* nennen. Aber nicht nur diese Ebenen sind invariant, sondern auch jede Ebene durch zwei Vektoren von der Form $1' + \alpha 3'$, $2' + \alpha 4'$ bzw. $\bar{1}' + \alpha \bar{3}'$, $\bar{2}' + \alpha \bar{4}'$. Es bleiben in beiden Fällen im ganzen ∞^1 Ebenen invariant. Der Semiraum ist mit ihren Vektoren erster Art vermöge (1, 20) so auf die lokale Raumzeitwelt abgebildet, daß ihre invarianten Ebenen den Ebenen durch die Vektoren $+ i\,1 + 2 - \alpha\,3 - \alpha\,4$, $3 - 4 - i\alpha\,1 + \alpha\,2$ entsprechen, das sind aber gerade die Ebenen auf dem Nullkegel, die durch das eine System von Geraden auf der ∞ fernen (zweidimensionalen) Quadrik (Schnitt des Nullkegels mit dem Unendlichen) und den Ursprung gehen. Die $--$-Transformationen sind also diejenigen orthogonalen Transformationen, die die Geraden dieses Systems, das $+\cdot$-System, invariant lassen. Dieses $+$-System kann auch erhalten werden, indem man von zwei beliebigen $+$-Bivektoren die zwei invarianten Ebenen bildet; jede dieser Ebenen geht dann durch eine Gerade des $+$-Systems. Bei der Abbildung der Hilfs-E_4 mit ihren Vektoren zweiter Art auf die lokale Raumzeitwelt vermöge (1, 22) entsprechen die invarianten Ebenen den Ebenen durch die Geraden des anderen Systems auf der unendlichen Quadrik ($--$-System). Die Vektoren des Semiraumes, also die *Semivektoren* von Einstein und Mayer, werden auf die lokale Raumzeitwelt abgebildet, die erster Art vermöge (1, 20), die zweiter Art vermöge (1, 22). Da die beiden Abbildungen aber völlig verschieden sind, dürfen sie nicht miteinander und mit den gewöhnlichen Vektoren der lokalen Raumzeitwelt verwechselt werden, weil man bei der Abbildung gleichzeitig von den orthogonalen Transformationen des Bezugssystems Abstand nimmt und nur noch $--$-Transformationen bzw. nur noch $+$-Transformationen zuläßt. Es gibt also jetzt eigentlich drei lokale Raumzeitwelten, die gewöhnliche mit der orthogonalen Gruppe, die der Semivektoren erster Art mit der Gruppe der $--$-Transformationen und die der Semivektoren zweiter Art mit der Gruppe der $+$-Transformationen. Diese beiden letzten lassen sich dann als Mannigfaltigkeit der Vektoren erster bzw. zweiter Art des Semiraumes auffassen. Gewöhnliche Vektoren, Semivektoren erster und zweiter Art lassen sich also in keiner Weise ohne weiteres aufeinander abbilden oder gar identifizieren, da der jeweilige Gruppenwechsel dies verbietet. Der Fundamentaltensor g_{ij} ist bei *allen* orthogonalen Transformationen invariant, also auch bei $+$- und $--$-Transformationen. Es gibt also zwei konjugiert

komplexe invariante Größen der Valenz zwei im Semiraum, eine erster und eine zweiter Art, die beim Übergang zu orthogonalen Koordinaten vermöge (1, 20) bzw. (1, 22) die Bestimmungszahlen $+1, +1, +1, -1$ bekommen. Für die nicht verschwindenden Bestimmungszahlen dieser beiden Größen, die wir mit $\gamma_{A'B'}$, $\bar{\gamma}_{\bar{A}'\bar{B}'}$ bezeichnen, folgt aus (1, 20) bzw. (1, 22):

$$\alpha)\begin{cases}\gamma_{1'4'} = \gamma_{4'1'} = 1,\\ \gamma_{2'3'} = \gamma_{3'2'} = -1,\end{cases} \qquad \beta)\begin{cases}\bar{\gamma}_{\bar{1}'\bar{4}'} = \bar{\gamma}_{\bar{4}'\bar{1}'} = 1,\\ \bar{\gamma}_{\bar{2}'\bar{3}'} = \bar{\gamma}_{\bar{3}'\bar{2}'} = -1.\end{cases} \tag{1, 25}$$

γ und $\bar{\gamma}$ sind die Fundamentaltensoren erster und zweiter Art des Semiraumes. Infolge des Vorhandenseins dieser Fundamentaltensoren lassen sich orthogonale Bezugssysteme einführen, etwa vermöge (1, 20) bzw. (1, 22). Ein solches Bezugssystem läßt sich dann auf ein orthogonales der lokalen Raumzeitwelt abbilden. Da aber (1, 20) bzw. (1, 22) beliebig gewählte Spezialfälle von (1, 24) sind, ist die Abbildung des Semiraumes auf die lokale Raumzeitwelt keineswegs eindeutig bestimmt. Dennoch existiert eine eindeutig bestimmte Abbildung der Semivektoren, zwar nicht auf die Vektoren, aber auf andere geometrische Objekte der lokalen Raumzeitwelt. Diese Abbildung soll erörtert werden, wenn die Beziehungen der Semivektoren zu den Spinvektoren klargestellt sind.

2. Spinvektoren. Wenden wir uns jetzt zum Spinraum, der in G. F. V vom Standpunkte der reellen orthogonalen Transformationen in der lokalen R_5 behandelt wurde. Solange wir diese umfassende Gruppe von Transformationen zulassen, gibt es im Spinraum nur vier invariante Größen, den Bivektor χ^{CA}, den Hermiteschen Tensor $\omega_{\bar{A}B}$ und ihre Konjugierten $\bar{\chi}^{\bar{C}\bar{A}}$ und $\bar{\omega}_{A\bar{B}}$. Beschränken wir uns aber auf Lorentztransformationen, so ist auch der Berührungspunkt (G. F. III, S. 644) invariant und damit der Bivektor η^{CA} und sein Konjugierter $\bar{\eta}^{\bar{C}\bar{A}}$. Bekanntlich bestimmen nun aber zwei Bivektoren in E_4 in eindeutiger Weise ein System von zwei Ebenen, das sich dadurch auszeichnet, daß beide Bivektoren sich in zwei Blätter in diesen Ebenen zerlegen lassen. Es sind also auch diese zwei Ebenen invariant. Da χ und η beide reell sind[1]), sind die beiden Ebenen komplexkonjugiert.

Wir wollen jetzt, ausgehend von dem reellen Bezugssystem im Spinraum, ein neues Bezugssystem einführen, von dessen kontravarianten Vektoren

[1]) Die reellen Bezugssysteme im Spinraum sind die Systeme von G. F. V, in bezug auf welche α^0, α^1, α^2, α^3 und α^4 alle reell sind. Reell, rein imaginär oder konjugiert komplex heißen Größen im Spinraum, deren Bestimmungszahlen in bezug auf ein reelles Bezugssystem die genannte Eigenschaft haben. ω ist also rein imaginär.

zwei in der einen invarianten Ebene E_2 liegen: $\underset{1}{e}: (+\,{}^1/_2\, i\sqrt{2},\ {}^1/_2\sqrt{2}, 0, 0)$; $\underset{2}{e}: (0, 0,\ {}^1/_2\sqrt{2},\ {}^1/_2\, i\sqrt{2})$, und zwei in der anderen $\bar{E}_2$: $\underset{3}{e}: (-{}^1/_2\, i\sqrt{2},\ {}^1/_2\sqrt{2}, 0, 0)$; $\underset{4}{e}: (0, 0, {}^1/_2\sqrt{2},\ -{}^1/_2\, i\sqrt{2})$ [1]). Da $\underset{3}{e}$ und $\underset{4}{e}$ in bezug auf reelle Systeme zu $\underset{1}{e}$ und $\underset{2}{e}$ konjugiert sind, folgt, daß bei reellen Größen die 3, 4-Bestimmungszahlen zu den 1, 2-Bestimmungszahlen komplexkonjugiert sind und daß von zwei komplexkonjugierten Größen die 1, 2- bzw. 3, 4-Bestimmungszahlen der einen den 3, 4- bzw. 1, 2-Bestimmungszahlen der anderen gleich sind. Aus G. F. V (2, 8), (3, 1), (4, 12), (4, 13) und (4, 1) ergibt sich für die Bestimmungszahlen von χ, η, α^0, α^1, α^2, α^3, α^4 und ω in bezug auf das neue Koordinatensystem

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha^{0\,1}_{\cdot\cdot 1} = -i,\quad \alpha^{1\,1}_{\cdot\cdot 3} = -i,\quad \alpha^{2\,1}_{\cdot\cdot 3} = +1.\quad \alpha^{3\,1}_{\cdot\cdot 4} = +1,\quad \alpha^{4\,1}_{\cdot\cdot 4} = -1,\\
&\alpha^{0\,2}_{\cdot\cdot 2} = -i,\quad \alpha^{1\,2}_{\cdot\cdot 4} = -i,\quad \alpha^{2\,2}_{\cdot\cdot 4} = -1,\quad \alpha^{3\,2}_{\cdot\cdot 3} = +1,\quad \alpha^{4\,2}_{\cdot\cdot 3} = +1,\\
&\alpha^{0\,3}_{\cdot\cdot 3} = +i,\quad \alpha^{1\,3}_{\cdot\cdot 1} = +i,\quad \alpha^{2\,3}_{\cdot\cdot 1} = +1,\quad \alpha^{3\,3}_{\cdot\cdot 2} = +1,\quad \alpha^{4\,3}_{\cdot\cdot 2} = -1,\\
&\alpha^{0\,4}_{\cdot\cdot 4} = +i,\quad \alpha^{1\,4}_{\cdot\cdot 2} = +i,\quad \alpha^{2\,4}_{\cdot\cdot 2} = -1,\quad \alpha^{3\,4}_{\cdot\cdot 1} = +1,\quad \alpha^{4\,4}_{\cdot\cdot 1} = +1,
\end{aligned}\right\} \quad (2,1)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha^{0\,1\bar{4}} = +1,\quad \alpha^{1\,1\bar{2}} = +1,\quad \alpha^{2\,1\bar{2}} = +i,\quad \alpha^{3\,2\bar{1}} = -i,\quad \alpha^{4\,1\bar{1}} = +i,\\
&\alpha^{0\,2\bar{3}} = -1,\quad \alpha^{1\,2\bar{1}} = -1,\quad \alpha^{2\,2\bar{1}} = +i,\quad \alpha^{3\,2\bar{2}} = +i,\quad \alpha^{4\,2\bar{3}} = +i,\\
&\alpha^{0\,3\bar{2}} = -1,\quad \alpha^{1\,3\bar{4}} = -1,\quad \alpha^{2\,3\bar{4}} = +i,\quad \alpha^{3\,3\bar{3}} = -i,\quad \alpha^{4\,3\bar{3}} = +i,\\
&\alpha^{0\,4\bar{1}} = +1,\quad \alpha^{1\,4\bar{3}} = +1,\quad \alpha^{2\,4\bar{3}} = +i,\quad \alpha^{3\,4\bar{4}} = +i,\quad \alpha^{4\,4\bar{4}} = +i.
\end{aligned}\right\} \quad (2,2)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\omega_{\bar{1}4} = -\omega_{\bar{4}1} = +i,\quad \bar{\omega}_{1\bar{4}} = -\bar{\omega}_{4\bar{1}} = -i,\quad \chi_{12} = -\chi_{21} = +i,\quad \eta_{12} = -\eta_{21} = -1,\\
&\omega_{\bar{2}3} = -\omega_{\bar{3}2} = -i,\quad \bar{\omega}_{2\bar{3}} = -\bar{\omega}_{3\bar{2}} = +i,\quad \chi^{34} = -\chi_{43} = -i,\quad \eta_{34} = -\eta_{43} = -1,
\end{aligned}\right\} \quad (2,3)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\omega^{1\bar{4}} = -\omega^{4\bar{1}} = +i,\quad \bar{\omega}^{1\bar{4}} = -\bar{\omega}^{4\bar{1}} = -i,\quad \chi_{12} = -\chi^{21} = +i,\quad \eta^{12} = -\eta^{21} = +1,\\
&\omega^{2\bar{3}} = -\omega^{3\bar{2}} = -i,\quad \bar{\omega}^{2\bar{3}} = -\bar{\omega}^{3\bar{2}} = +i,\quad \chi^{34} = -\chi^{43} = -i,\quad \eta^{34} = -\eta^{43} = +1.
\end{aligned}\right\} \quad (2,4)$$

Unser neues Bezugssystem ist nicht eindeutig bestimmt, es verträgt irgendwelche lineare komplexe Transformationen mit Determinante $+1$ in E_2 kombiniert mit den komplex konjugierten Transformationen in $\bar{E}_2$ (also wiederum eine Gruppe mit sechs reellen Parametern). Dementsprechend führen wir neue laufende Indizes ein:

$$\mathfrak{a}, \ldots, \mathfrak{g} = 1, 2, \quad \bar{\mathfrak{a}}, \ldots, \bar{\mathfrak{g}} = \bar{1}, \bar{2} \qquad (2,5)$$

für die Vektoren erster und zweiter Art der E_2 und

$$\mathfrak{A}, \ldots, \mathfrak{G} = 3, 4, \quad \bar{\mathfrak{A}}, \ldots, \bar{\mathfrak{G}} = \bar{3}, \bar{4} \qquad (2,6)$$

---

[1]) Die Determinante dieser Transformation ist -1, so daß in bezug auf das neue System $\varepsilon_{1234} = \varepsilon^{1234} = -1$ (vgl. G. F. V, S. 410).

entsprechend für die $\widetilde{E}_2$. Die $\alpha^{c\,C}_{\cdot\cdot A}$ und ihre Konjugierten zerfallen dann in

$$\left.\begin{aligned} &-i\,\iota^{\mathfrak{c}}_{\cdot a} \stackrel{*}{=} \alpha^{0\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot a}, \quad \beta^{k\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}} \stackrel{*}{=} \alpha^{k\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}},\\ &+i\,\tilde{\iota}^{\mathfrak{C}}_{\cdot\mathfrak{A}} \stackrel{*}{=} \alpha^{0\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}}, \quad \tilde{\beta}^{k\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot a} \stackrel{*}{=} \alpha^{k\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot a}. \end{aligned}\right\} \tag{2,7}$$

ι und $\tilde{\iota}$ sind die Einheitsaffinoren erster Art in E_2 und $\widetilde{E}_2$, $\beta^k\tilde{\beta}^k$ sind die und Zerlegungsstücke von $\alpha^k\cdot\omega$, χ und η zerfallen in

$$\left.\begin{aligned} &\widetilde{\zeta}_{\bar{a}\mathfrak{B}} \stackrel{*}{=} \omega_{\bar{a}\mathfrak{B}}, \quad +i\,\varepsilon'_{a\mathfrak{b}} \stackrel{*}{=} \chi_{a\mathfrak{b}}, \quad \varepsilon'_{a\mathfrak{b}} \stackrel{*}{=} -\eta_{a\mathfrak{b}},\\ &\zeta'_{\bar{\mathfrak{A}}b} \stackrel{*}{=} \omega_{\bar{\mathfrak{A}}b}, \quad -i\,\tilde{\varepsilon}'_{\mathfrak{A}\mathfrak{B}} \stackrel{*}{=} \chi_{\mathfrak{A}\mathfrak{B}}, \quad \tilde{\varepsilon}'_{\mathfrak{A}\mathfrak{B}} \stackrel{*}{=} -\eta_{\mathfrak{A}\mathfrak{B}}. \end{aligned}\right\} \tag{2,8}$$

$$\left.\begin{aligned} &\zeta^{a\bar{\mathfrak{B}}} \stackrel{*}{=} \omega^{a\bar{\mathfrak{B}}}, \quad +i\,\varepsilon^{a\mathfrak{b}} \stackrel{*}{=} \chi^{a\mathfrak{b}}, \quad \varepsilon^{a\mathfrak{b}} \stackrel{*}{=} \eta^{a\mathfrak{b}},\\ &\widetilde{\zeta}^{\mathfrak{A}\bar{b}} \stackrel{*}{=} \omega^{\mathfrak{A}\bar{b}}, \quad -i\,\tilde{\varepsilon}^{\mathfrak{A}\mathfrak{B}} \stackrel{*}{=} \chi^{\mathfrak{A}\mathfrak{B}}, \quad \tilde{\varepsilon}^{\mathfrak{A}\mathfrak{B}} \stackrel{*}{=} \eta^{\mathfrak{A}\mathfrak{B}}. \end{aligned}\right\} \tag{2,9}$$

ε und $\tilde{\varepsilon}$ sind die kontravarianten Einheitsbivektoren in E_2 und $\widetilde{E}_2$, ε' und $\tilde{\varepsilon}'$ die kovarianten, ζ und $\widetilde{\zeta}$ sind die Zerlegungsstücke von $\omega^{C\bar{B}}$, ζ' und $-\widetilde{\zeta}'$ die von $\omega_{\bar{A}B}$. Jeder Spinvektor ψ^C zerfällt in zwei Spinvektoren $\psi^{\mathfrak{c}}$ und $\psi^{\mathfrak{C}}$ in E_2 bzw. $\widetilde{E}_2$. Solche Spinvektoren nennen wir *speziell*.

Wir haben bis jetzt mit vier verschiedenen zweidimensionalen Gebieten zu tun entsprechend den Vektoren der E_2 bzw. der $\widetilde{E}_2$, erster und zweiter Art, und den Bezugssystemen $(\mathfrak{c})$, $(\mathfrak{C})$, $(\bar{\mathfrak{c}})$ und $(\bar{\mathfrak{C}})$. In diesen Gebieten ist die Transformationsweise der Bezugssysteme paarweise identisch. Es ist also zwecks Vereinfachung erlaubt (aber nicht geboten!), die Vektoren erster bzw. zweiter Art der E_2 mit den Vektoren zweiter bzw. erster Art der $\widetilde{E}_2$ zu identifizieren, d. h. zu setzen:

$$\mathfrak{c} = \bar{\mathfrak{C}}\colon \begin{cases} 1 = \bar{3}, \\ 2 = \bar{4}. \end{cases} \qquad \bar{\mathfrak{c}} = \mathfrak{C} \quad \begin{cases} \bar{1} = 3, \\ \bar{2} = 4. \end{cases} \tag{2,10}$$

Dann verschwindet der Unterschied zwischen $\sim$ und $-$, β und $\bar{\beta}$, ι und $\tilde{\iota}$, ε, ε' und $\tilde{\varepsilon}$, $\tilde{\varepsilon}'$, sowie ζ, ζ' und $\widetilde{\zeta}$, $\widetilde{\zeta}'$ werden also zueinander konjugierte Größen, und es ist jetzt

$$\left.\begin{aligned} &-i\,\iota^{\mathfrak{c}}_{\cdot a} \stackrel{*}{=} \alpha^{0\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot a}, \quad \beta^{k\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot\bar{a}} \stackrel{*}{=} \alpha^{k\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot\bar{a}},\\ &+i\,\bar{\iota}^{\bar{\mathfrak{c}}}_{\bar{a}} \stackrel{*}{=} \alpha^{0\bar{\mathfrak{c}}}_{\cdot\cdot\bar{a}}, \quad \bar{\beta}^{k\bar{\mathfrak{c}}}_{\cdot\cdot a} \stackrel{*}{=} \alpha^{k\bar{\mathfrak{c}}}_{\cdot\cdot a}, \end{aligned}\right\} \tag{2,11}$$

$$\left.\begin{aligned} &\zeta'_{a\mathfrak{b}} \stackrel{*}{=} \omega_{a\mathfrak{b}} \stackrel{*}{=} -\bar{\omega}_{a\mathfrak{b}} \stackrel{*}{=} +i\varepsilon'_{a\mathfrak{b}}, \quad +i\varepsilon'_{a\mathfrak{b}} = \chi_{a\mathfrak{b}} = \bar{\chi}_{a\mathfrak{b}}, \quad -\varepsilon'_{a\mathfrak{b}} = \eta_{a\mathfrak{b}} = \bar{\eta}_{a\mathfrak{b}},\\ &\bar{\zeta}'_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} \stackrel{*}{=} -\omega_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} \stackrel{*}{=} +\bar{\omega}_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} \stackrel{*}{=} -i\bar{\varepsilon}'_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}}, \quad -i\bar{\varepsilon}'_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} = \chi_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} = \bar{\chi}_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}}, \quad -\varepsilon'_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} = \eta_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} = \bar{\eta}_{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}}, \end{aligned}\right\} \tag{2,12}$$

$$\left.\begin{aligned} &\zeta^{a\mathfrak{b}} \stackrel{*}{=} \omega^{a\mathfrak{b}} \stackrel{*}{=} -\bar{\omega}^{a\mathfrak{b}} = +i\varepsilon^{a\mathfrak{b}}, \quad +i\varepsilon^{a\mathfrak{b}} = \chi^{a\mathfrak{b}} = \bar{\chi}^{a\mathfrak{b}}, \quad +\varepsilon^{a\mathfrak{b}} = \eta^{a\mathfrak{b}} = \bar{\eta}^{a\mathfrak{b}},\\ &\bar{\zeta}^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} \stackrel{*}{=} -\omega^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} \stackrel{*}{=} +\bar{\omega}^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} = -i\bar{\varepsilon}^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}}, \quad -i\varepsilon^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} = \chi^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} = \bar{\chi}^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}}, \quad +\bar{\varepsilon}^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} = \eta^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}} = \bar{\eta}^{\bar{a}\bar{\mathfrak{b}}}. \end{aligned}\right\} \tag{2,13}$$

Da ferner

$$\left.\begin{aligned}
&\beta^{1\,1}_{\cdot\cdot\,\bar{1}} = -i, \quad \beta^{2\,1}_{\cdot\cdot\,\bar{1}} = +1, \quad \beta^{3\,1}_{\cdot\cdot\,\bar{2}} = +1, \quad \beta^{4\,1}_{\cdot\cdot\,\bar{2}} = -1,\\
&\beta^{1\,2}_{\cdot\cdot\,\bar{2}} = -i, \quad \beta^{2\,2}_{\cdot\cdot\,\bar{2}} = -1, \quad \beta^{3\,2}_{\cdot\cdot\,\bar{1}} = +1, \quad \beta^{4\,2}_{\cdot\cdot\,\bar{1}} = +1,\\
&\bar{\beta}^{1\,\bar{1}}_{\cdot\cdot\,1} = +i, \quad \beta^{2\,\bar{1}}_{\cdot\cdot\,1} = +1, \quad \beta^{3\,\bar{1}}_{\cdot\cdot\,2} = +1, \quad \beta^{4\,\bar{1}}_{\cdot\cdot\,2} = -1,\\
&\bar{\beta}^{1\,\bar{2}}_{\cdot\cdot\,2} = +i, \quad \beta^{2\,\bar{2}}_{\cdot\cdot\,2} = -1, \quad \beta^{3\,\bar{2}}_{\cdot\cdot\,1} = +1, \quad \beta^{4\,\bar{2}}_{\cdot\cdot\,1} = +1,
\end{aligned}\right\} \quad (2,14)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\iota^{1}_{\cdot\,1} = +1, \quad \bar{\iota}^{\bar{1}}_{\cdot\,\bar{1}} = +1, \quad \varepsilon'_{1\,2} = +1, \quad \varepsilon^{1\,2} = +1, \quad \bar{\varepsilon}'_{\bar{1}\,\bar{2}} = +1, \quad \bar{\varepsilon}^{\bar{1}\,\bar{2}} = +1,\\
&\iota^{2}_{\cdot\,2} = +1, \quad \bar{\iota}^{\bar{2}}_{\cdot\,\bar{2}} = +1, \quad \varepsilon'_{2\,1} = -1, \quad \varepsilon^{2\,1} = -1, \quad \bar{\varepsilon}'_{\bar{2}\,\bar{1}} = -1, \quad \bar{\varepsilon}^{\bar{2}\,\bar{1}} = -1,
\end{aligned}\right\} \quad (2,15)$$

ist ι der Einheitsaffinor der E_2 und ε der kontravariante Einheitsbivektor, während $\beta^{k\,\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot\,\bar{\mathfrak{a}}}$ in bezug auf den zweiten Index ein kontravarianter Vektor erster und in bezug auf den dritten ein kovarianter Vektor zweiter Art der E_2 ist. Im Spinraum haben wir Indizes herauf- und heruntergezogen mittels $\omega_{\bar{A}\,B}$ und seiner Umkehrung. Es ließe sich das also in der E_2 auch machen mittels $i\varepsilon + i\bar{\varepsilon}$ und seiner Umkehrung. Es ist dies aber weniger empfehlenswert.

Die so entstehende vereinfachte Spinortheorie, die auf v. d. Waerden zurückführt[1]), ist für den Fall, daß tatsächlich nur vierdimensionale Transformationen zugelassen werden, gewiß sehr brauchbar. Sie hat vor allen Dingen historisches Interesse, da jeder Spinvektor ψ^C dabei in $\psi^{\mathfrak{c}}$ und $\psi^{\bar{\mathfrak{c}}}$, sein Konjugierter $\overline{\psi}^{\bar{C}}$ in $\overline{\psi}^{\bar{\mathfrak{c}}}$ und $\overline{\psi}^{\mathfrak{c}}$ zerlegt und die Spintheorie ja bekanntlich ursprünglich von dem Zweiervektor $\psi^{\mathfrak{c}}$ ausgegangen ist und diesen erst später durch Hinzuziehen von $\psi^{\bar{\mathfrak{c}}}$ zu einem Vierervektor ergänzt hat. Auch kann es manchmal etwas für sich haben, sich im Spinraum so bequem wie möglich einzurichten und dazu bei der Wahl des Bezugssystems die beiden tatsächlich vorhandenen invarianten Ebenen zu benutzen. Da aber die ganze Rechnung auch vierdimensional, ohne Berücksichtigung der invarianten Ebenen, invariant verläuft, wie z. B. in G. F. IV[2]) gezeigt ist, ist die vereinfachte Spinortheorie für die wirkliche Rechnung doch nicht einfacher, da sie die Anzahl der Gleichungen und der zu berücksichtigenden Größen verdoppelt. Man rechnet also wohl am besten durchweg vierdimensional, und verschiebt die Berücksichtigung der invarianten Ebenen bis zur numerischen Deutung des Endresultats.

3. Die Beziehungen des Semiraumes zum Spinraum. Im Spinraum hatten wir vier zweidimensionale Vektorgebiete mit den Bezugssystemen $(\mathfrak{c})$, $(\mathfrak{C})$, $(\bar{\mathfrak{c}})$ und $(\bar{\mathfrak{C}})$. Vektoren erster Art des Spinraums zerlegen sich in spezielle

[1]) Vgl. die Fußnoten auf S. 93.

[2]) J. A. Schouten, Zur generellen Feldtheorie; Ableitung des Impulsenergiestromprojektors aus einem Variationsprinzip. ZS. f. Phys. **81**, 129—138, 1933.

nach (c) und ($\mathfrak{C}$), Vektoren zweiter Art nach (c) und ($\bar{\mathfrak{C}}$). Wir behaupten nun, das (c) und ($\bar{\mathfrak{C}}$) einerseits und ($\bar{\mathfrak{c}}$) und ($\mathfrak{C}$) andererseits zwei vierdimensionale Vektorgebiete aufspannen, die sich mit den Gebieten der Semivektoren erster bzw. zweiter Art decken. Zum Beweise führen wir im Spinraum ein neues Bezugssystem $e_{1'}, e_{2'}, e_{3'}, e_{4'}$ ein vermöge der Transformationsformel

$$\left.\begin{aligned} 1' &= 1, \quad 2' = 2, \quad 3' = \bar{3}, \quad 4' = \bar{4}, \\ \bar{1}' &= \bar{1}, \quad \bar{2}' = \bar{2}, \quad \bar{3}' = 3, \quad \bar{4}' = 4. \end{aligned}\right\} \tag{3,1}$$

Die Formeln (2, 1—4) gehen dann über in

$$\left.\begin{aligned} -i\,\iota &\begin{cases} \alpha^{0\,1'}_{\cdot\cdot\,1'} = -i, \\ \alpha^{0\,2'}_{\cdot\cdot\,2'} = -i, \end{cases} \quad \beta \begin{cases} \alpha^{1\,1'}_{\cdot\cdot\,\bar{3}'} = -i, \quad \alpha^{2\,1'}_{\cdot\cdot\,\bar{3}'} = +1, \quad \alpha^{3\,1'}_{\cdot\cdot\,\bar{4}'} = +1, \quad \alpha^{4\,1'}_{\cdot\cdot\,\bar{4}'} = -1, \\ \alpha^{1\,2'}_{\cdot\cdot\,\bar{4}'} = -i, \quad \alpha^{2\,2'}_{\cdot\cdot\,\bar{4}'} = -1, \quad \alpha^{3\,2'}_{\cdot\cdot\,\bar{3}'} = +1, \quad \alpha^{4\,2'}_{\cdot\cdot\,\bar{3}'} = +1, \end{cases} \\ +i\,\tilde{\iota} &\begin{cases} \alpha^{0\,\bar{3}'}_{\cdot\cdot\,\bar{3}'} = +i, \\ \alpha^{0\,\bar{4}'}_{\cdot\cdot\,\bar{4}'} = +i, \end{cases} \quad \tilde{\beta} \begin{cases} \alpha^{1\,\bar{3}'}_{\cdot\cdot\,1'} = +i, \quad \alpha^{2\,\bar{3}'}_{\cdot\cdot\,1'} = +1, \quad \alpha^{3\,\bar{3}'}_{\cdot\cdot\,2'} = +1, \quad \alpha^{4\,\bar{3}'}_{\cdot\cdot\,2'} = -1, \\ \alpha^{1\,\bar{4}'}_{\cdot\cdot\,2'} = +i, \quad \alpha^{2\,\bar{4}'}_{\cdot\cdot\,2'} = -1, \quad \alpha^{3\,\bar{4}'}_{\cdot\cdot\,1'} = +1, \quad \alpha^{4\,\bar{4}'}_{\cdot\cdot\,1'} = +1. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{3,2}$$

$$\left.\begin{aligned} &\alpha^{0\,1\,4'} = +1, \\ &\alpha^{0\,2'\,3'} = -1, \end{aligned}\right. \quad \beta \begin{cases} \alpha^{1\,1'\,\bar{2}'} = +1, \quad \alpha^{2\,1'\,\bar{2}'} = +i, \quad \alpha^{3\,1'\,\bar{1}'} = -i, \quad \alpha^{4\,1'\,\bar{1}'} = +i, \\ \alpha^{1\,2'\,\bar{1}'} = -1, \quad \alpha^{2\,2'\,\bar{1}'} = +i, \quad \alpha^{3\,2'\,\bar{2}'} = +i, \quad \alpha^{4\,2'\,\bar{2}'} = +i, \end{cases}$$

$$\left.\begin{aligned} &\alpha^{0\,\bar{3}'\,\bar{2}'} = -1, \\ &\alpha^{0\,\bar{4}'\,\bar{1}'} = +1, \end{aligned}\right. \quad \tilde{\beta} \begin{cases} \alpha^{1\,\bar{3}'\,4'} = -1, \quad \alpha^{2\,\bar{3}'\,4'} = +i, \quad \alpha^{3\,\bar{3}'\,3'} = -i, \quad \alpha^{4\,\bar{3}'\,3'} = +i, \\ \alpha^{1\,\bar{4}'\,3'} = +1, \quad \alpha^{2\,\bar{4}'\,3'} = +i, \quad \alpha^{3\,\bar{4}'\,4'} = +i, \quad \alpha^{4\,\bar{4}'\,4'} = +i, \end{cases} \tag{3,3}$$

$$\left.\begin{aligned} &\omega_{\bar{1}'\bar{4}'} = -\omega_{4'1'} = +i, \quad \bar{\omega}_{1'4'} = -\bar{\omega}_{\bar{4}'\bar{1}'} = -i, \quad \chi_{1'2'} = -\chi_{2'1'} = +i, \quad \eta_{1'2'} = -\eta_{2'1'} = -1, \\ &\omega_{\bar{2}'\bar{3}'} = -\omega_{3'2'} = -i, \quad \bar{\omega}_{2'3'} = -\bar{\omega}_{\bar{3}'\bar{2}'} = +i, \quad \chi_{\bar{3}'\bar{4}'} = -\chi_{\bar{4}'\bar{3}'} = -i, \quad \eta_{\bar{3}'\bar{4}'} = -\eta_{\bar{4}'\bar{3}'} = -1, \end{aligned}\right\} \tag{3,4}$$

$$\left.\begin{aligned} &\omega^{1'4'} = -\omega^{\bar{4}'\bar{1}'} = +i, \quad \bar{\omega}^{\bar{1}'\bar{4}'} = -\bar{\omega}^{4'1'} = -i, \quad \chi^{1'2'} = -\chi^{2'1'} = +i, \quad \eta^{1'2'} = -\eta^{2'1'} = +1, \\ &\omega^{2'3'} = -\omega^{\bar{3}'\bar{2}'} = -i, \quad \bar{\omega}^{\bar{2}'\bar{3}'} = -\bar{\omega}^{3'2'} = +i, \quad \chi^{\bar{3}'\bar{4}'} = -\chi^{\bar{4}'\bar{3}'} = -i, \quad \eta^{\bar{3}'\bar{4}'} = -\eta^{\bar{4}'\bar{3}'} = +1. \end{aligned}\right\} \tag{3,5}$$

Die $\alpha^{k\,C\,A}$ eignen sich schlecht zum Arbeiten mit Semivektoren, da ihre Bestimmungszahlen in bezug auf $1', 2', 3', 4'$ die gestrichenen Indizes zum Teil an zweiter, zum Teil an dritter Stelle haben. Wir bilden also neue Größen $\sigma^1, \ldots, \sigma^4$, indem wir aus der Hermiteschen Größe $\tilde{\beta}$ die transponierte (an der Diagnonale gespiegelte) Größe $\overset{\downarrow}{\tilde{\beta}}$ bilden und von β subtrahieren:

$$\sigma^k = \beta^k - \overset{\downarrow}{\tilde{\beta}}{}^k\,^{1}). \tag{3,6}$$

Da die β^k hermitisch alternierend sind (3, 3), ist $\overset{\downarrow}{\bar{\beta}}{}^k = -\bar{\tilde{\beta}}^k$ und also auch

$$\sigma^k = \beta^k + \bar{\tilde{\beta}}^k. \tag{3,7}$$

---

[1]) Die σ korrespondieren mit den E bei Einstein und Mayer (l. c. S. 539). Sie genügen, wie man leicht aus (3, 9) und (3, 4, 5) ableitet, der Gleichung

$$\sigma^{(k|A'\bar{B}'|}\,\sigma^{l)\,C'\,\bar{D}'}\,\omega_{A'C'} = -\bar{\omega}^{B'\,D'}\,g^{kl}.$$

Die σ^k haben dann die Bestimmungszahlen

$$\left.\begin{array}{llll}
\sigma^{1\,1'}_{\cdot\,\cdot\,3'} = -i, & \sigma^{2\,1'}_{\cdot\,\cdot\,3'} = +1, & \sigma^{3\,1'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{4}'} = +1, & \sigma^{4\,1'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{4}'} = -1,\\
\sigma^{1\,2'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{4}'} = -i, & \sigma^{2\,2'}_{\cdot\,\cdot\,4'} = -1, & \sigma^{3\,2'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{3}'} = +1, & \sigma^{4\,2'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{3}'} = +1,\\
\sigma^{1\,3'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{1}'} = -i, & \sigma^{2\,3'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{1}'} = +1, & \sigma^{3\,3'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{2}'} = +1, & \sigma^{4\,3'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{2}'} = -1,\\
\sigma^{1\,4'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{2}'} = -i, & \sigma^{2\,4'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{2}'} = -1, & \sigma^{3\,4'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{1}'} = +1, & \sigma^{4\,4'}_{\cdot\,\cdot\,\bar{1}'} = +1,
\end{array}\right\} \quad (3,8)$$

$$\left.\begin{array}{llll}
\sigma^{1\,1'\bar{2}'} = +1, & \sigma^{2\,1'2'} = +i, & \sigma^{3\,1'\bar{1}'} = -i, & \sigma^{4\,1'\bar{1}'} = +i,\\
\sigma^{1\,2'\bar{1}'} = -1, & \sigma^{2\,2'1'} = +i, & \sigma^{3\,2'2'} = +i, & \sigma^{4\,2'\bar{2}'} = +i,\\
\sigma^{1\,3'4'} = -1, & \sigma^{2\,3'4'} = -i, & \sigma^{3\,3'\bar{3}'} = +i, & \sigma^{4\,3'\bar{3}'} = -i,\\
\sigma^{1\,4'3'} = +1, & \sigma^{2\,4'3'} = -i, & \sigma^{3\,4'4'} = -i, & \sigma^{4\,4'\bar{4}'} = -i.
\end{array}\right\} \quad (3,9)$$

Jedem gewöhnlichen Raumzeitvektor v^k lassen sich jetzt vermöge der Transformationsformel

$$v^{C'A'} = v^k \sigma_k^{C'A'}; \quad A', \ldots, G' = 1', \ldots, 4'; \quad \bar{A}', \ldots, \bar{G}' = \bar{1}', \ldots, \bar{4}' \quad (3,10)$$

die Bestimmungszahlen

$$\left.\begin{array}{l}
v^{3'\bar{3}'} = -v^{1'1'} = +iv^3 + iv^4,\\
v^{3'\bar{4}'} = -v^{1'\bar{2}'} = -v^1 - iv^2,\\
v^{4'3'} = -v^{2'1'} = +v^1 - iv^2,\\
v^{4'\bar{4}'} = -v^{2'2'} = -iv^3 + iv^4
\end{array}\right\} \quad (3,11)$$

zuordnen. Wenden wir nun auf v die Punkttransformation $\underset{1}{Q}$ an:

$$w = \underset{1}{Q}v: \left\{\begin{array}{ll} 2 \to 3, & 1 \to +i4,\\ 3 \to -2, & 4 \to +i1, \end{array}\right. \quad (3,12)$$

so ist

$$\left.\begin{array}{ll}
w^3 = v^2, & w^4 = +iv^1,\\
w^2 = -v^3, & w^1 = +iv^4,
\end{array}\right\} \quad (3,13)$$

und infolgedessen

$$\left.\begin{array}{ll}
w^{1'\bar{1}'} = -v^{2'1'}, & w^{3'\bar{3}'} = -v^{4'3'},\\
w^{1'\bar{2}'} = -v^{2'\bar{2}'}, & w^{3'\bar{4}'} = -v^{4'\bar{4}'},\\
w^{2'\bar{1}'} = v^{1'\bar{1}'}, & w^{4'3'} = v^{3'\bar{3}'},\\
w^{2'\bar{2}'} = v^{1'2'}, & w^{4'4'} = v^{3'\bar{4}'}.
\end{array}\right\} \quad (3,14)$$

Daraus geht aber hervor, daß $\underset{1}{Q}$ der Punkttransformation

$$\left.\begin{array}{ll}
1' \to 2', & 3' \to 4',\\
2' \to -1', & 4' \to -3'
\end{array}\right\} \quad (3,15)$$

entspricht bei Festhaltung von $1', \bar{2}', \bar{3}', \bar{4}'$. In derselben Weise wird gezeigt, daß $\underset{2}{Q}$ und $\underset{3}{Q}$ den Transformationen in $1', \ldots, 4'$ von (1, 21) entsprechen und ebenso ihre Konjugierten den Transformationen $\bar{1}', \bar{2}', \bar{3}', \bar{4}'$

von (1, 23) bei Festhaltung von $1', \ldots, 4'$. Damit ist unsere Behauptung bewiesen, und gleichzeitig *haben wir die Darstellung eines gewöhnlichen Raumzeitvektors mit zwei Indizes explizit erhalten.* Die Transformationsformel $'v = Rv$ läßt sich jetzt schreiben

$$'v^{C\bar{A}'} = Q^{C}_{D'}\,\bar{Q}^{\bar{A}'}_{\bar{B}'}\,v^{D'\bar{B}'}, \tag{3,16}$$

in welcher Formel die $v^{D'\bar{B}'}$ der Formel (3, 11) zu entnehmen sind, Q und $\bar{Q}$ sich nach (1, 14) zerlegen lassen und die Bestimmungszahlen von $\underset{1}{Q}, \underset{1}{\bar{Q}}, \ldots$ sich aus (1, 21) und (1, 23) ergeben.

Damit sind die Beziehungen der Semivektoren zu den Spinvektoren geklärt. Bei beiden handelt es sich um einen und denselben Baukasten mit vier Steinen, die Steine sind eben die speziellen Spinvektoren erster und zweiter Art in den beiden invarianten Ebenen des Spinraums, die gleichzeitig spezielle Semivektoren erster bzw. zweiter Art in den beiden bevorzugten invarianten Ebenen des Semiraums sind. Bei beiden werden stets zwei Vektoren zusammengefügt, die verschiedenen invarianten Ebenen angehören, bei den Semivektoren aber zwei mit derselben Transformationsweise, bei den Spinvektoren zwei mit komplexkonjugierter Transformationsweise. Dies ist der Grund des merkwürdigen Umstandes, daß der Spinraum (für jede Vektorart) nur zwei, der Semiraum dagegen (für jede Vektorart) ∞^1 invariante Ebenen aufweist.

Fassen wir bei dem Hermiteschen Fundamentaltensor des Spinraums und seinem Konjugierten die zu $1', 2', 3', 4'$ gehörigen Bestimmungszahlen zusammen, und ebenso die zu $\bar{1}', \bar{2}', \bar{3}', \bar{4}'$ gehörigen, so entsteht $i\gamma$ bzw. $i\bar{\gamma}$. Die Beziehungen zwischen ω, $\bar{\omega}$ und den Fundamentaltensoren γ und $\bar{\gamma}$ des Semiraums sind also gegeben durch die Formel

$$\omega + \bar{\omega} = i\gamma - i\bar{\gamma}. \tag{3,17}$$

Die Bivektoren χ und η (und ihre Konjugierten $\bar{\chi}$ und $\bar{\eta}$) haben im Semiraum eine besondere Bedeutung. Die Ebenen ihrer Komponenten ε und $\bar{\varepsilon}$ sind die unter den ∞^1 invarianten Ebenen bevorzugten. Sie sind die geometrischen Örter derjenigen speziellen Semivektoren, die gleichzeitig spezielle Spinvektoren sind und somit den *einfachen* Bivektoren auf dem Nullkegel entsprechen, die im ersten bzw. zweiten Ebenensystem des Nullkegels liegen. In der Tat ist z. B. der Maßvektor $\underset{1}{\varrho}$ des Semirauns (der in der Ebene von ε liegt) identisch mit dem Spinvektor $\underset{1}{\varrho}$, und er entspricht somit infolge (2, 4) und G. F. V (2, 18) dem Bivektor in R_5

$$u^{ac} = \underset{1}{\varrho}^{A}\,\underset{1}{\varrho}^{B}\,\chi_{BC}\,\alpha^{[ac]C}_{\ldots A} = \chi_{12}\,\alpha^{[ac]2}_{\ldots 1} = -i\,\alpha^{[ac]2}_{\ldots 1}. \tag{3,18}$$

Nun sind aber die Bestimmungszahlen von $\alpha^{ac}_{\ldots A}{}^{C}$ infolge (2, 1 und 2, 4):

$$\left.\begin{array}{llll}
(\chi\alpha^{12}_{\ldots})_{21}=-1, & (\chi\alpha^{23})_{22}=-i, & (\chi\alpha^{31})_{22}=+1, & (\chi\alpha^{14})_{22}=+1, \quad (\chi\alpha^{24})_{22}=+i,\\
(\chi\alpha^{12}_{\ldots})_{12}=-1, & (\chi\alpha^{23})_{11}=-i, & (\chi\alpha^{31})_{11}=-1, & (\chi\alpha^{14})_{11}=+1, \quad (\chi\alpha^{24})_{11}=-i,\\
(\chi\alpha^{12}_{\ldots})_{43}=-1, & (\chi\alpha^{23})_{44}=+i, & (\chi\alpha^{31})_{44}=+1, & (\chi\alpha^{14})_{44}=+1, \quad (\chi\alpha^{24})_{44}=-i,\\
(\chi\alpha^{12}_{\ldots})_{34}=-1, & (\chi\alpha^{23})_{33}=+i, & (\chi\alpha^{31})_{33}=-1, & (\chi\alpha^{14})_{33}=+1, \quad (\chi\alpha^{24})_{33}=+i,\\
(\chi\alpha^{34}_{\ldots})_{21}=-i, & (\chi\alpha^{10})_{23}=-i, & (\chi\alpha^{20})_{23}=+1, & (\chi\alpha^{30})_{24}=+1, \quad (\chi\alpha^{40})_{24}=-1,\\
(\chi\alpha^{34}_{\ldots})_{12}=-i, & (\chi\alpha^{10})_{14}=+i, & (\chi\alpha^{20})_{14}=+1, & (\chi\alpha^{30})_{13}=-1, \quad (\chi\alpha^{40})_{13}=-1,\\
(\chi\alpha^{34}_{\ldots})_{43}=+i, & (\chi\alpha^{10})_{41}=+i, & (\chi\alpha^{20})_{41}=+1, & (\chi\alpha^{30})_{42}=+1, \quad (\chi\alpha^{40})_{42}=-1,\\
(\chi\alpha^{34}_{\ldots})_{34}=+i, & (\chi\alpha^{10})_{32}=-i, & (\chi\alpha^{20})_{32}=+1, & (\chi\alpha^{30})_{31}=-1, \quad (\chi\alpha^{40})_{31}=-1,
\end{array}\right\} \quad (3,19)$$

und aus dieser Tabelle und (3, 18) folgt, daß nur die Bestimmungszahlen

$$u^{23}=-u^{32}=-i,\ u^{14}=-u^{41}=+1,\ u^{31}=-u^{13}=-1,\ u^{24}=-u^{42}=-i \quad (3,20)$$

nicht verschwinden; u^{ac} ist also reiner Bivektor der R_4 (da die Bestimmungszahlen mit einem Index 0 verschwinden), er ist einfach, ein $+-$-Bivektor, und er liegt auf dem Nullkegel. Infolge (1, 20) bildet sich derselbe Semivektor ξ_1 auf den Vektor $^1/_2(+i\mathfrak{i}+\mathfrak{j})\sqrt{2}$ der lokalen Raumzeitwelt ab, also auf eine Nullrichtung. Diese letzte Abbildung hängt aber von der zufälligen Wahl der Transformation (1, 20) ab, hätten wir die allgemeinste Transformation (1, 24) verwendet, so hätte sich ξ_1 auf einen anderen Vektor in der Ebene von u^{ac} abgebildet.

Zur Abbildung der Semivektoren, die nicht in einer der bevorzugten invarianten Ebenen liegen, gehen wir von einem allgemeinen Spinvektor aus. Wie in G. F. V gezeigt wurde, sind die Spinvektoren ja nichts anderes als die gebundenen Vektoren in den Geraden der Einheitskugel oder auch die diesen entsprechenden einfachen Bivektoren (in R_5). Jede Gerade der Einheitskugel schneidet nun die unendlichferne E_3 in einem Punkt, und durch diesen Punkt gehen zwei Geraden der unendlichfernen Quadrik, die zu verschiedenen Systemen gehören. Jeder einem Spinvektor entsprechende einfache Bivektor läßt sich also zerlegen in zwei einfache Bivektoren (in R_4), deren Ebenen je eine Gerade der unendlichfernen Quadrik enthalten, d. h. jedem Spinvektor entsprechen zwei solche Bivektoren oder auch zwei gebundene Vektoren auf der unendlichfernen Quadrik in zwei zu verschiedenen Systemen gehörigen Geraden. Zerlegen wir nun ebenfalls den konjugierten Spinvektor, so haben wir vier gebundene Vektoren, zwei in Geraden des einen und zwei in Geraden des anderen Systems. Der Übergang zu den Semivektoren vollzieht sich, indem wir jetzt die gebundenen Vektoren, die zu demselben System gehören, zusammenfassen. Jeder Semivektor

erster (zweiter) Art entspricht also einem System von zwei gebundenen Vektoren in Geraden des ersten (zweiten) Systems oder auch einem System von zwei einfachen *Bivektoren*[1]) *der lokalen Raumzeitwelt* (R_4), *die in zwei Ebenen des ersten (zweiten) Ebenensystems auf dem Nullkegel liegen.* Ein solches Bivektorpaar läßt sich also in bezug auf ein orthogonales Bezugssystem durch vier Bestimmungszahlen festlegen, die die Transformation Q bzw. $\bar{Q}$ erleiden, wenn die orthogonalen Koordinaten eines Vektors der Transformation R unterworfen werden. *Der Raum der Semivektoren ist nichts anderes als die Mannigfaltigkeit dieser Bivektorpaare der lokalen Raumzeitwelt.*

4. Kovariante Differentiation. Wir wenden uns jetzt zur kovarianten Differentiation, und zwar zur allgemeinsten, die den Berührungspunkt nicht invariant läßt und die in der projektiven Theorie dann und nur dann auftritt, wenn das elektromagnetische Feld nicht verschwindet. Bei der zugehörigen Übertragung bleiben die beiden Ebenen des Spinraums nicht invariant, und man darf sich also nicht wundern, wenn das kovariante Differential der E_2-Komponente $v^{\mathfrak{c}}$ eines Vektors des Spinraumes nicht nur von $v^{\mathfrak{c}}$, sondern auch von der $\bar{E}_2$-Komponente $v^{\mathfrak{C}}$ (nicht zu verwechseln mit $\bar{v}^{\mathfrak{c}}$, der Konjugierten von $v^{\mathfrak{c}}$!) abhängt. Ähnliches muß natürlich auch bei den Semivektoren auftreten. Ist

$$\nabla_b v^C = \partial_b v^C + \Lambda^C_{Ab}\, v^A, \text{ konj}; \qquad \left.\begin{matrix} a, \ldots, g = 0, 1, \ldots, 4, \\ A, \ldots, G = 1, \ldots, 4 \end{matrix}\right\} \quad (4,1)$$

die Differentiationsformel für Spinvektoren, so fanden wir (G. F. III, S. 661, IV, S. 131, VI, S. 302)[2]) für orthogonale Bezugssysteme in R_5 und in solcher Weise dazu gewählte Bezugssysteme in den lokalen Spinräumen, daß die $\alpha^{e\,C}_{\ldots\ A}$ konstant sind

$$\Lambda^C_{Ab} \overset{*}{=} -\tfrac{1}{4}\, \Pi_{acb}\, \alpha^{acC}_{\ldots\ A}, \text{ konj}; \qquad \Pi_{acb} \overset{*}{=} \Pi^d_{ab} G_{dc}. \quad (4,2)$$

Zerlegung von (4,1) ergibt

$$\left.\begin{aligned} \nabla_b v^{\mathfrak{c}} &= \partial_b v^{\mathfrak{c}} + \Lambda^{\mathfrak{c}}_{ab}\, v^{\mathfrak{a}} + \Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{a}b}\, v^{\mathfrak{a}}, \\ \nabla_b v^{\mathfrak{C}} &= \partial_b v^{\mathfrak{C}} + \Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{a}b}\, v^{\mathfrak{a}} + \Lambda^{\mathfrak{C}}_{ab}\, v^{\mathfrak{a}}, \end{aligned}\right\} \text{ konj} \quad (4,3)$$

[1]) Ein System von zwei einfachen Bivektoren ist nicht zu verwechseln mit einem allgemeinen Bivektor, das System hat (komplex gezählt) 2×4 Bestimmungszahlen (also soviel wie der Semivektor) und seine beiden Ebenen sind eindeutig bestimmt, der allgemeine Bivektor, der hier in Frage käme (ein $+-$ bzw. $-+$-Bivektor), hat dagegen nur sechs Bestimmungszahlen und läßt sich auf verschiedene Weisen in zwei Blätter zerlegen.

[2]) G. F. VI: J. A. Schouten u. D. van Dantzig, On projective connexions and their application to the general field-theory. Ann. of Math. **34**, 271—312, 1933.

mit[1])

$$\left.\begin{aligned}
&\Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{a}j} \overset{*}{=} -\tfrac{1}{4}\Pi_{ikj}\beta^{ic}_{\cdot\cdot\mathfrak{B}}\tilde{\beta}^{k\mathfrak{B}}_{\cdot\cdot\mathfrak{a}} = -\tfrac{1}{4}\Gamma_{ikj}\beta^{ic}_{\cdot\cdot\mathfrak{B}}\tilde{\beta}^{k\mathfrak{B}}_{\cdot\cdot\mathfrak{a}};\ \Gamma_{ikj} \overset{*}{=} \left\{\begin{matrix} h \\ i\,j \end{matrix}\right\} g_{hk},\\
&\Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{a}0} \overset{*}{=} -\tfrac{1}{4}\Pi_{ik0}\beta^{ic}_{\cdot\cdot\mathfrak{B}}\tilde{\beta}^{k\mathfrak{B}}_{\cdot\cdot\mathfrak{a}} = -\tfrac{1}{4}\frac{p}{q}\frac{k}{c}F_{ik}\beta^{ic}_{\cdot\cdot\mathfrak{B}}\tilde{\beta}^{k\mathfrak{B}}_{\cdot\cdot\mathfrak{a}},\\
&\Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{A}j} \overset{*}{=} \tfrac{1}{2}i\,\Pi_{0kj}\beta^{kc}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}} = \tfrac{1}{2}i\frac{k}{c}F_{jk}\beta^{kc}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}},\\
&\Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{A}0} \overset{*}{=} 0,
\end{aligned}\right\}\ \text{konj,}\quad (4,4)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{A}j} \overset{*}{=} -\tfrac{1}{4}\Gamma_{ikj}\tilde{\beta}^{i\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot\mathfrak{b}}\beta^{k\mathfrak{b}}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}},\\
&\Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{A}0} \overset{*}{=} -\tfrac{1}{4}\frac{p}{q}\frac{k}{c}F_{ik}\tilde{\beta}^{i\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot\mathfrak{b}}\beta^{k\mathfrak{b}}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}},\\
&\Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{a}j} \overset{*}{=} -\tfrac{1}{2}i\frac{k}{c}F_{jk}\tilde{\beta}^{k\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot\mathfrak{a}},\\
&\Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{a}0} \overset{*}{=} 0,
\end{aligned}\right\}\ \text{konj.}\quad (4,5)$$

Die Λ^{C}_{Ab} stellen sich also folgendermaßen zusammen:

$$\Lambda^{C}_{Aj}\begin{cases}\Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{a}j}, & \Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{A}j};\\ \Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{A}j}, & \Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{a}j}\end{cases}\qquad \Lambda^{C}_{A0}\begin{cases}\Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{a}0}\\ \Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{A}0}\end{cases}. \quad (4,6)$$

Verschwindet das elektromagnetische Feld F_{ij}, so bleiben nur noch $\Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{a}j}$ und $\Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{A}j}$.

Der Übergang zu den Semivektoren vollzieht sich, wenn wir $v^{\mathfrak{c}}$ und $\bar{v}^{\mathfrak{C}}$ als zwei Komponenten eines Semivektors zusammenfassen. $\bar{v}^{\mathfrak{c}}$ und $v^{\mathfrak{C}}$ ergeben dann den konjugierten Semivektor. Die Gleichungen (4, 3) und ihre Konjugierten gruppieren sich dann anders:

$$\left.\begin{aligned}
\nabla_b v^{\mathfrak{c}} &= \partial_b v^{\mathfrak{c}} + \Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{a}b}v^{\mathfrak{a}} + \Lambda^{\mathfrak{c}}_{\mathfrak{A}b}v^{\mathfrak{A}},\\
\nabla_b \bar{v}^{\mathfrak{C}} &= \partial_b \bar{v}^{\mathfrak{C}} + \bar{\Lambda}^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{A}b}\bar{v}^{\mathfrak{A}} + \bar{\Lambda}^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{a}b}\bar{v}^{\mathfrak{a}},
\end{aligned}\right\}\ \text{konj,}\quad (4,7)$$

und daraus geht hervor, *daß bei nicht verschwindendem Feld die kovariante Ableitung eines Semivektors nicht nur von dem Semivektor selbst, sondern auch noch linear von dem konjugierten Semivektor abhängt.* Setzen wir die Werte der Λ und $\bar{\Lambda}$ aus (4, 4, 5) in (4, 7) ein, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned}
&\nabla_j v^{\mathfrak{c}} \overset{*}{=} \partial_j v^{\mathfrak{c}} - \tfrac{1}{4}\Gamma_{ikj}\beta^{ic}_{\cdot\cdot\mathfrak{B}}\tilde{\beta}^{k\mathfrak{B}}_{\cdot\cdot\mathfrak{a}}v^{\mathfrak{a}} + \tfrac{1}{2}i\frac{k}{c}F_{jk}\beta^{kc}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}}v^{\mathfrak{A}},\\
&\nabla_j \bar{v}^{\mathfrak{C}} \overset{*}{=} \partial_j \bar{v}^{\mathfrak{C}} - \tfrac{1}{4}\Gamma_{ikj}\bar{\tilde{\beta}}^{i\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot\bar{\mathfrak{b}}}\bar{\beta}^{k\bar{\mathfrak{b}}}_{\cdot\cdot\bar{\mathfrak{A}}}\bar{v}^{\bar{\mathfrak{A}}} + \tfrac{1}{2}i\frac{k}{c}F_{jk}\bar{\tilde{\beta}}^{k\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot\bar{\mathfrak{a}}}\bar{v}^{\bar{\mathfrak{a}}},\\
&\nabla_0 v^{\mathfrak{c}} \overset{*}{=} -\tfrac{1}{4}\frac{p}{q}\frac{k}{c}F_{ik}\beta^{ic}_{\cdot\cdot\mathfrak{B}}\tilde{\beta}^{k\mathfrak{B}}_{\cdot\cdot\mathfrak{a}}v^{\mathfrak{a}},\\
&\nabla_0 \bar{v}^{\mathfrak{C}} \overset{*}{=} -\tfrac{1}{4}\frac{p}{q}\frac{k}{c}F_{ik}\bar{\tilde{\beta}}^{i\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot\bar{\mathfrak{b}}}\bar{\beta}^{k\bar{\mathfrak{b}}}_{\cdot\cdot\bar{\mathfrak{A}}}\bar{v}^{\bar{\mathfrak{A}}}.
\end{aligned}\right\}\quad (4,8)$$

[1]) Wir verwenden hier die Werte von Π^{k}_{ij}, Π^{k}_{i0}, Π^{k}_{0j}, Π^{0}_{ij} von G. F. III, S. 651 für allgemeine Werte von p und q.

oder, unter Berücksichtigung von (3, 7)

$$\left.\begin{aligned} \nabla_j v^C &\stackrel{*}{=} \partial_j v^C + {}^1/_4 \Gamma_{ikj} \sigma^{iC}_{\cdot\cdot\,\bar{B}} \sigma^{k}_{\cdot\,A'}{}^{\bar{B}'} v^{A'} + {}^1/_2 i \frac{k}{c} F_{jk} \sigma^{kC}_{\cdot\cdot\,\bar{A}'} \bar{v}^{\bar{A}'}, \\ \nabla_0 v^C &\stackrel{*}{=} - {}^1/_4 \frac{p}{q} \frac{k}{c} F_{ik} \sigma^{iC}_{\cdot\cdot\,\bar{B}'} \sigma^{k}_{\cdot\,A'}{}^{\bar{B}'} v^{A'}. \end{aligned}\right\} \tag{4,9}$$

Schreiben wir diese Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \nabla_j v^C &\stackrel{*}{=} \partial_j v^C + \Lambda^C_{A'j} v^{A'} + \Lambda^C_{\bar{A}'j} \bar{v}^{\bar{A}'}, \\ \nabla_0 v^C &\stackrel{*}{=} \Lambda^C_{A'0} v^{A'}, \end{aligned}\right\} \tag{4,10}$$

so stellen sich die hier auftretenden Λ folgendermaßen zusammen

$$\Lambda^C_{A'j} \begin{cases} \Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{a}j} \\ \Lambda^{\bar{\mathfrak{C}}}_{\bar{\mathfrak{a}}j} \end{cases}; \qquad \Lambda^C_{\bar{A}'j} \begin{cases} \Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{A}j} \\ \Lambda^{\bar{\mathfrak{C}}}_{\bar{\mathfrak{a}}j} \end{cases}; \qquad \Lambda^C_{A'0} \begin{cases} \Lambda^{\mathfrak{C}}_{\mathfrak{a}0} \\ \Lambda^{\bar{\mathfrak{C}}}_{\bar{\mathfrak{A}}0} \end{cases}. \tag{4,11}$$

Man vergleiche dies mit (4, 6). Aus (4, 9) und (4, 10) folgt

$$\left.\begin{aligned} \Lambda^C_{A'j} &\stackrel{*}{=} {}^1/_4 \Gamma_{ikj} \sigma^{iC}_{\cdot\cdot\,\bar{B}'} \sigma^{k}_{\cdot\,A'}{}^{\bar{B}'}, \\ \Lambda^C_{A'0} &\stackrel{*}{=} - {}^1/_4 \frac{p}{q} \frac{k}{c} F_{ik} \sigma^{iC}_{\cdot\cdot\,\bar{B}'} \sigma^{k}_{\cdot\,A'}{}^{\bar{B}'}, \\ \Lambda^C_{\bar{A}'j} &\stackrel{*}{=} {}^1/_2 i \frac{k}{c} F_{jk} \sigma^{kC}_{\cdot\cdot\,\bar{A}'}. \end{aligned}\right\} \tag{4,12}$$

Es ist interessant, die in den oberen Formeln auftretende Größe

$$\sigma^{ikC}_{\cdot\cdot\cdot\,A'} = \sigma^{iC}_{\cdot\cdot\,\bar{B}'} \sigma^{k}_{\cdot\,A'}{}^{\bar{B}'}; \begin{cases} \beta^{i\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot\,\mathfrak{B}} \tilde{\beta}^{k\mathfrak{B}}_{\cdot\cdot\,\mathfrak{a}} \\ \bar{\beta}^{i\bar{\mathfrak{C}}}_{\cdot\cdot\,\bar{\mathfrak{b}}} \bar{\beta}^{k\bar{\mathfrak{b}}}_{\cdot\cdot\,\bar{\mathfrak{A}}} \end{cases} \tag{4,13}$$

in bezug auf ein *orthogonales* Bezugssystem im Semiraum zu schreiben. Zur Unterscheidung schreiben wir für die Indizes in bezug auf diese Systeme $h, \ldots, m = 1, \ldots, 4$ bzw. $\bar{h}, \ldots, \bar{m} = \bar{1}, \ldots, \bar{4}$. Wendet man auf die Indizes C, A die Transformation (1, 20) an, so ergibt sich unter Berücksichtigung von (2, 1) für die nichtverschwindenden orthogonalen Bestimmungszahlen $\sigma^{ikl}_{\cdot\cdot\cdot\,m}$:

$$\left.\begin{aligned} \sigma^{233}_{\cdot\cdot\cdot\,3} &\stackrel{*}{=} -\sigma^{233}_{\cdot\cdot\cdot\,2} \stackrel{*}{=} 1, & \sigma^{141}_{\cdot\cdot\cdot\,4} &\stackrel{*}{=} \sigma^{144}_{\cdot\cdot\cdot\,1} \stackrel{*}{=} 1, \\ \sigma^{231}_{\cdot\cdot\cdot\,4} &\stackrel{*}{=} -\sigma^{234}_{\cdot\cdot\cdot\,1} \stackrel{*}{=} +i, & \sigma^{142}_{\cdot\cdot\cdot\,3} &\stackrel{*}{=} \sigma^{143}_{\cdot\cdot\cdot\,2} \stackrel{*}{=} -i \end{aligned}\right\} \text{cycl. } 1, 2, 3\ ^1), \tag{4,14}$$

woraus folgt

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_{23j} &\stackrel{*}{=} -\Lambda_{32j} \stackrel{*}{=} \Gamma_{23j} - i\Gamma_{14j}, \\ \Lambda_{14j} &\stackrel{*}{=} -\Lambda_{41j} \stackrel{*}{=} \Gamma_{14j} + i\Gamma_{23j}. \end{aligned}\right\} \text{konj.} \tag{4, 15}$$

[1]) Die Gleichung bleibt invariant, wenn man die Bezugssysteme (k) in der lokalen Raumzeitwelt, und (k') und $(\bar{k}')$ im Semiraum in *derselben* Weise reell orthogonal transformiert.

Man erhält also den Bivektor $\Lambda_{ikj}\,(\mathrm{d}\,\xi)^j$ für jede Wahl von $(\mathrm{d}\,\xi)^j$, indem man den Bivektor $\Gamma_{ikj}\,(\mathrm{d}\,\xi)^j$ in einen $--$- und einen $++$-Bivektor zerlegt. Dies ist auch von vornherein einzusehen. Bei einer pseudoparallelen Verschiebung (bei verschwindendem elektromagnetischem Feld) ist die infinitesimale Transformation eines Raumzeitvektors v^i gegeben durch

$$\mathrm{d}\,v^k = -\Gamma^k_{ij}\,(\mathrm{d}\,\xi)^j\,v^i, \tag{4,16}$$

$\Gamma_{ikj}\,\mathrm{d}\,\xi^j$ ist also der Bivektor der Transformation. Nun sahen wir aber im § 1, daß die Bivektoren der Transformation der Semivektoren erster und zweiter Art eben durch Zerlegung dieses Bivektors entstehen, und dies ist es gerade, was (4, 15) zum Ausdruck bringt. Aus (4, 15) folgt

$$\Gamma_{ikj} \triangleq \Lambda_{ikj} + \Lambda_{\bar{i}\,\bar{k}\,j}\,^{1}). \tag{4,17}$$

Die Semivektoren sind natürlich ebenso brauchbar zur Darstellung eines quantentheoretischen Phänomens wie die Spinvektoren. Ist ψ^C der Spinvektor des Zustandes mit den Komponenten $\psi^{\mathfrak{C}}$ und $\psi^{\mathfrak{C}}$, und $\overline{\psi}^{\bar{C}}$ sein Konjugierter mit den Komponenten $\overline{\psi}^{\bar{\mathfrak{C}}}$ und $\overline{\psi}^{\bar{\mathfrak{C}}}$, so tritt in den physikalisch deutbaren Ausdrücken stets ψ^C kombiniert mit $\overline{\psi}^{\bar{C}}$ auf, d. h. $\psi^{\mathfrak{C}}$ mit $\overline{\psi}^{\bar{\mathfrak{C}}}$ und $\psi^{\mathfrak{C}}$ mit $\overline{\psi}^{\bar{\mathfrak{C}}}$. Der Semivektor $\psi^{C'}$ ist nun aber nichts anderes als die Resultante von $\psi^{\mathfrak{C}}$ und $\overline{\psi}^{\bar{\mathfrak{C}}}$, sein Konjugierter $\overline{\psi}^{\bar{C}'}$ ebenso die von $\overline{\psi}^{\bar{\mathfrak{C}}}$ und $\psi^{\mathfrak{C}}$. Kombination von $\psi^{C'}$ und $\overline{\psi}^{\bar{C}'}$ führt also zu demselben Resultat wie Kombination von ψ^C und $\overline{\psi}^{\bar{C}}$. In der nicht projektiven Theorie sowie in der projektiven bei fehlendem elektromagnetischen Feld haben die Semivektoren einen Vorzug, da die Übertragungsparameter $\Lambda_{i'k'j}$ und $\Lambda_{\bar{i}'\bar{k}'j}$ in bezug auf ein nichtholonomes orthogonales Bezugssystem sich vermöge (4, 15) recht einfach und elegant aus den Γ_{ikj} berechnen lassen. Sobald aber in der projektiven Theorie ein elektromagnetisches Feld auftritt und demzufolge durch das Auftreten der $\Lambda^{C'}_{A'j}$ das kovariante Differential nicht nur von $\psi^{C'}$, sondern auch noch von seinem Konjugierten $\overline{\psi}^{\bar{C}'}$ abhängt, wird die Rechnung mit Semivektoren komplizierter und bekommen die Spinvektoren den Vorrang.

---

[1]) Dies ist die Formel (62g) auf S. 24 der zitierten Arbeit von Einstein und Mayer.

Über die Statistik der zweiatomigen Gase[1]).

Von **Koloman Széll** in Cluj-Kolozsvár-Klausenburg.

(Eingegangen am 17. Mai 1933.)

Es wird die Fermi-Diracsche bzw. Bose-Einsteinsche Statistik auf die Rotationsbewegung der zweiatomigen Gase von starren Molekeln angewendet. Es werden die Bedingungen des Auftretens der Fermi-Diracschen bzw. Bose-Einsteinschen Statistik mit Hilfe der Eulerschen Summenformel berechnet. Die für die Entartung erhaltenen Resultate sind in Übereinstimmung mit denjenigen, welche die auf die spezifische Rotationswärme des Wasserstoffs bezüglichen Untersuchungen ergaben.

In den folgenden Zeilen wende ich die Fermi-Diracsche bzw. Bose-Einsteinsche (kurz F.-D. bzw. B.-E.) Statistik auf die Rotationsbewegung der zweiatomigen Gase von starren Molekeln an. Ich rechne auf zwei Wegen, erstens mit Hilfe der Wellenmechanik, zweitens auf Grund der älteren Quantentheorie.

In der klassischen Statistik können die auf die Translations- und Rotationskoordinaten bezüglichen Teile der Verteilungsfunktionen voneinander unabhängig berechnet werden. In der F.-D. bzw. B.-E.schen Statistik — wie die Form der Verteilungsfunktion $\frac{C}{e^{a+b(E_t+E_r)} \pm 1}$ zeigt — können die auf die Translations- und Rotationsbewegung bezüglichen Teile voneinander nicht getrennt werden.

§ 1. Auf Grund der Wellenmechanik bestimmen wir auf folgende Weise die F.-D. bzw. B.-E.sche Verteilungsfunktion:

Die räumlichen Verteilungen der Schwingungsamplituden werden durch die Gleichungen

$$\Delta \psi_t + \frac{8\pi^2 m E_t}{h^2} \psi_t = 0 \tag{1}$$

bzw.

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\left\{\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi_r}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial^2\psi_r}{\partial\varphi^2}\right\} + \frac{8\pi^2 J E_r}{h^2}\psi_r = 0 \tag{2}$$

angegeben, wo ψ_t bzw. E_t die Wellenfunktion bzw. Energie der Translationsbewegung des Schwerpunktes der Molekel, ψ_r, E_r diejenigen der Molekelrotation bedeuten. m ist die Masse der Molekel, J bedeutet das

[1]) Aus einer der ungarischen Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 13. März 1933 vorgelegten Arbeit des Verfassers.

Trägheitsmoment um die Äquatorachse, ϑ, φ bestimmen die positive Richtung der Molekelachse. Die Lösungen der Gleichungen (1) und (2) sind:

$$\psi_t = e^{2\pi i (a_1 x + a_2 y + a_3 z)} \tag{3}$$

bzw.

$$\psi_r = P_m^{\mu} \cos(\vartheta)\, e^{i\mu\varphi}, \tag{4}$$

wo

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 2mE_t, \tag{5}$$

$$E_r = \frac{h^2 m(m+1)}{8\pi^2 J}. \tag{6}$$

$|\mu| \leqq m$, wir haben also bei der Rotation nicht eine Eigenfunktion, sondern $2m+1$ verschiedene. Für die Eigenfunktion der starren Molekel erhalten wir

$$\varphi = \psi_t \psi_r e^{\frac{2\pi i}{h}(E_t + E_r)t}. \tag{7}$$

Jeder Molekel, deren Impulskoordinaten a_1, a_2, a_3 sind, gehört eine durch (3) angegebene Welle. Die Anzahl der Wellen, verknüpft mit den Molekeln, deren Energien zwischen E_{ts} und $E_{ts} + \Delta E_{ts}$ liegen, beträgt[1])

$$\Delta s = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_{ts}}\, \Delta E_{ts}.$$

Bei der durch die Quantenzahl m bestimmten Rotationsenergie im Intervall ΔE_{ts} kann eine Molekel auf

$$A_{ms} = (2m+1) \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_{ts}}\, \Delta E_{ts} \tag{8}$$

verschiedene Weisen sich anordnen.

§ 2. Im F.-D.schen Falle beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß N_{ms} Molekeln im Intervall A_{ms} vorhanden sind,

$$W_{ms} = \binom{A_{ms}}{N_{ms}}.$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Gesamtsystem ist somit gegeben durch

$$W = \prod_m \prod_s \binom{A_{ms}}{N_{ms}} = \prod_m \prod_s \frac{A_{ms}!}{N_{ms}!\,(A_{ms} - N_{ms})!}. \tag{9}$$

Die Entropie des Systems ist:

$$S = k \ln W = k \sum_m \sum_s \{A_{ms} \ln A_{ms} - N_{ms} \ln N_{ms} - (A_{ms} - N_{ms}) \ln (A_{ms} - N_{ms})\}. \tag{10}$$

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 671, 1926.

Die Anzahl der Molekeln ist:

$$N = \sum_m \sum_s N_{ms} \tag{11}$$

und die Energie des Gases:

$$E = \sum_m \sum_s (E_{ts} + E_{rm}) N_{ms}. \tag{12}$$

Aus den Gleichungen (10), (11), (12) erhalten wir nach den bekannten Methoden

$$N_{ms} = \frac{A_{ms}}{e^{a + b(E_{ts} + E_{rm})} + 1}. \tag{13}$$

Aus (10), (13) folgt, wenn das Gassystem von der Umgebung nicht isoliert ist,

$$\delta S = k \sum_m \sum_s \{a + b(E_{ts} + E_{rm})\} \delta N_{ms}$$

$$= b k \sum_m \sum_s (E_{ts} + E_{rm}) \delta N_{ms}.$$

$$\sum_m \sum_s (E_{ts} + E_{rm}) \delta N_{ms} = \delta E,$$

wo E die Energie des Gases bedeutet. Folglich ist in Betrachtnahme von

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V = \text{const}} = \frac{1}{T}, \tag{14}$$

$$b = \frac{1}{kT}.$$

Im B.-E.schen Falle ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit des Gesamtsystems

$$W = \prod_m \prod_s \binom{A_{ms} + N_{ms} - 1}{N_{ms}} \tag{15}$$

und die Verteilungsfunktion

$$N_{ms} = \frac{A_{ms}}{e^{a + b(E_{ts} + E_{rm})} - 1}, \quad b = \frac{1}{kT}. \tag{16}$$

§ 3. Auf Grund der älteren Quantentheorie können wir die Verteilungsfunktionen leicht berechnen.

Der Phasenraum der Translationsbewegung des Molekelschwerpunktes ist zwischen der Energie $E_t = 0$ und E_{ts}

$$V_t = \frac{4\pi V}{3} \sqrt{(2 E_{ts} m)^3},$$

wo V das Volumen des Gassystems ist. Die Anzahl der Zellen von der Energie E_{ts} und von der Größe h^3 wird

$$n_t = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_{ts}}\, \Delta E_{ts}. \tag{17}$$

Der auf die Rotationskoordinaten bezügliche Phasenraum ist zwischen der Energie $E_r = 0$ und

$$E_r = \frac{1}{2J}\left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\vartheta}\right) = \frac{1}{2J}\,(p_\vartheta^2 + \overline{p_\varphi}^2),$$

$$V_r = \int\int\int\int \mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}p_\vartheta\,\mathrm{d}p_\varphi = 8\pi^2 J E_r.$$

Die Anzahl der Zellen von der durch die Quantenzahl m gegebenen Energie E_{rm} und von der Größe h^2 ist $2m+1$. Folglich kann eine Molekel bei der Energie E_{ts} und E_{rm} in

$$A_{ms} = (2m+1)\,\frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{E_{ts}}\,\Delta E_{ts} \tag{18}$$

Zellen fallen, übereinstimmend mit der Gleichung (8).

§ 4. Die Bedingungen der F.-D. bzw. B.-E.schen Entartung können aus den Gleichungen (13), (16) bestimmt werden. Wenn $e^\alpha \gg 1$ ist, erhalten wir aus (11), (13), (16)

$$N = \sum_m \sum_s N_{ms} = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} e^{-\alpha}\int_0^\infty e^{-\frac{E_t}{kT}}\sqrt{E_t}\,\mathrm{d}E_t \sum_{m=0}^{\infty}(2m+1)\,e^{-\sigma m(m+1)}, \tag{19}$$

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}.$$

$$\frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty e^{-\frac{E_t}{kT}}\sqrt{E_t}\,\mathrm{d}E_t = \frac{(2\pi m k T)^{3/2} V}{h^3}. \tag{20}$$

Nach der Eulerschen Summenformel[1]) schreiben wir

$$\sum_{m=0}^{\infty}(2m+1)\,e^{-\sigma m(m+1)} = \int_0^\infty (2m+1)\,e^{-\sigma m(m+1)}\,\mathrm{d}m + \tfrac{1}{2}$$

$$-\int_0^\infty \vartheta(m)\,f'(m)\,\mathrm{d}m, \tag{21}$$

$$|\vartheta(m)| \leqq \tfrac{1}{2}, \quad f'(m) = 2e^{-\sigma m(m+1)} - (2m+1)^2\sigma e^{-\sigma m(m+1)}. \tag{22}$$

Setzt man $m + \frac{1}{2} = y$, so folgt

$$\int_0^\infty (2m+1)\,e^{-\sigma m(m+1)}\,\mathrm{d}m = \int_0^\infty 2y e^{\sigma/4} e^{-\sigma y^2}\,\mathrm{d}y - \int_0^{1/2} 2y e^{\sigma/4} e^{-\sigma y^2}\,\mathrm{d}y.$$

Mit der Substitution $\sigma y^2 = x$ wird

$$\int_0^{1/2} 2y e^{\sigma/4} e^{-\sigma y^2}\,\mathrm{d}y = -\frac{1}{\sigma} + \frac{e^{\sigma/4}}{\sigma}.$$

[1]) Siehe z. B. Riemann-Weber, Differentialgleichungen der Physik I, S. 30, 1925.

Somit ergibt sich

$$\int_0^\infty (2m+1)\, e^{-\sigma m(m+1)}\, \mathrm{d}\, m = \frac{1}{\sigma}. \tag{23}$$

$f'(m)$ [Gleichung (22)] ändert sein Vorzeichen, wenn

$$m = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{\sigma}} - \frac{1}{2} = b_1 \tag{24}$$

ist. Weil m positiv ist, ändert $f'(m)$ bei $\sigma \geqq 2$ sein Vorzeichen nicht. Somit ist

$$\int_0^\infty \vartheta(m) f'(m)\, \mathrm{d}\, m = k_1 \int_0^\infty f'(m)\, \mathrm{d}\, m, \tag{25}$$

k_1 ist zwischen $-\frac{1}{2}$ und $+\frac{1}{2}$. Mit der Substitution $m + \frac{1}{2} = y$ und mit Hilfe der Gleichung

$$\int e^{-x^2}\, \mathrm{d}\, x = x e^{-x^2} + 2\int x^2 e^{-x^2}\, \mathrm{d}\, x$$

folgt

$$\int_0^\infty f'(m)\, \mathrm{d}\, m = -1,$$

d. h.

$$\int_0^\infty \vartheta(m) f'(m)\, \mathrm{d}\, m = -k_1. \tag{26}$$

Im Falle $\sigma < 2$ erhalten wir mit Benutzung von (24)

$$\int_0^\infty \vartheta(m) f'(m)\, \mathrm{d}\, m = k_2 \int_0^{b_1} f'(m)\, \mathrm{d}\, m + k_3 \int_{b_1}^\infty f'(m)\, \mathrm{d}\, m, \tag{27}$$

$$\int_0^{b_1} f'(m)\, \mathrm{d}\, m = e^{-\frac{1}{2}\left(1-\frac{\sigma}{2}\right)}\sqrt{\frac{2}{\sigma}} - 1,$$

$$\int_{b_1}^\infty f'(m)\, \mathrm{d}\, m = \int_0^\infty f'(m)\, \mathrm{d}\, m - \int_0^{b_1} f'(m)\, \mathrm{d}\, m$$

$$= -e^{-\frac{1}{2}\left(1-\frac{\sigma}{2}\right)}\sqrt{\frac{2}{\sigma}}.$$

Somit wird

$$\int_0^\infty \vartheta(m) f'(m)\, \mathrm{d}\, m = (k_2 - k_3)\, e^{-\frac{1}{2}\left(1-\frac{\sigma}{2}\right)}\sqrt{\frac{2}{\sigma}} - k_2. \tag{28}$$

Aus der Gleichung (19) ergibt sich im Falle $\sigma \geqq 2$ bzw. $\sigma < 2$ auf Grund (20), (21), (23), (26), (28)

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\sigma} + k_1 \right\}, \tag{29}$$

bzw.

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\sigma} - (k_2 - k_3)\, e^{-\frac{1}{2}\left(1-\frac{\sigma}{2}\right)} \sqrt{\frac{2}{\sigma}} + k_2 \right\}, \tag{30}$$

wo die k_1, k_2, k_3 enthaltenden Glieder im Vergleich zu der Summe der ersten zwei Glieder klein sind.

Im Falle $e^{\alpha} \ll 1$ 1 tritt die F.-D. bzw. B.-E.sche Entartung auf.

§ 5. Auf Grund unserer Gleichungen (29), (30) können wir feststellen: Wenn die F.-D. bzw. B.-E.sche Entartung bei den Translationskoordinaten der Molekelschwerpunkte auftritt $\left(\text{d. h. } \frac{V}{N} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \ll 1\right)$, tritt sie auch bei den Rotationskoordinaten auf.

Die Bedingungen der starken F.-D. bzw. B.-E.schen Entartung sind nur bei sehr wenigen absoluten Temperaturgraden und bei hohem Druck erfüllt. Unter solchen Umständen wäre aber die fragliche Entartung fast gänzlich durch diejenigen Effekte unterdrückt, die durch die Änderung des Aggregatzustandes und andere intermolekulare Kräfte hervorgerufen werden.

Unsere Resultate sind in Übereinstimmung mit denjenigen, welche die auf die spezifische Rotationswärme des Wasserstoffs bezüglichen Untersuchungen ergaben. Nach der Wellenmechanik — wie Hund[1]) und Dennison[2]) es festgestellt haben — müssen wir zwei Arten von Molekeln des Wasserstoffs unterscheiden, die Para- und Orthomolekeln, die Paramolekeln mit symmetrischen Eigenfunktionen in den Atomkernen (mit gerader Rotationsquantenzahl), die Orthomolekeln mit antisymmetrischen Eigenfunktionen (mit ungerader Rotationsquantenzahl).

Nach Dennison ist es sehr wahrscheinlich, daß Kombinationen zwischen den Para- und Orthomolekeln während der relativ kleinen Untersuchungszeiten wegen der kleinen Wirkung des Spins des Atomkerns auf den Molekelspin nicht auftreten. Wir haben es beim Wasserstoff mit einem Gemisch

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

[2]) D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 483, 1927.

zweier verschiedener Gase (im Verhältnis 1 : 3) zu tun. Die spezifische Rotationswärme ist nach Dennison durch die Gleichungen

$$\frac{C_p}{R} = \sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln \sum_{m=0,\,2,\,4\,\ldots} (2m+1)\, e^{-\sigma m (m+1)}, \tag{31}$$

$$\frac{C_0}{R} = \sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln \sum_{m=1,\,3,\,5\,\ldots} (2m+1)\, e^{-\sigma m (m+1)} \tag{32}$$

ausgedrückt, wo C_p bzw. C_0 der auf den Para- bzw. Orthowasserstoff bezügliche Teil ist. Die auf Grund der Gleichung

$$\frac{C_r}{R} = \frac{\varrho C_p + C_0}{(1+\varrho) R}, \qquad \varrho = \frac{1}{3} \tag{33}$$

berechnete spezifische Rotationswärme stimmt mit den experimentalen Werten überein.

Die Gleichungen (31), (32), (33) erhalten wir für die spezifische Rotationswärme des Wasserstoffgemisches bei entsprechenden Temperaturen auch aus unseren Gleichungen (13), (16) nach Berechnung von den e^a, welche auch bei den (für Rotationswärme) möglichen kleinsten Temperaturen im Vergleich zu 1 klein sind.

Quadrupolübergänge und andere neue schwache Linien in den K-Spektren der Elemente 37 Rb bis 42 Mo. II.

Von **Erik Carlsson** in Upsala.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1933.)

Es wird ein Spektrograph mit Röntgenrohr für zylindrisch gekrümmten Kristall beschrieben und seine Leistungen erwähnt. Mit diesem sind die schwachen Linien $K\beta_4$, β_5, β_6 und β_7 in den Elementen Mo, Nb (nur β_4), Zr, Y, Sr und Rb aufgenommen und deren Wellenlängenwerte ermittelt worden. Andeutungen eines Überganges $K—M_1$ sind beobachtet. Im Anschluß an ihren Ursprung ist von der Quadrupolstrahlungstheorie berichtet.

In einer vorläufigen Veröffentlichung [1]) berichtete Verfasser über eine Untersuchung der K-Spektra mittelschwerer Elemente auf schwache Linien (bis dort waren die Metalle Molybdän und Silber untersucht); zur Erlangung lichtstarker Spektra hat die fokussierende Methode durch Verwendung von zylindrisch gebogenen Kristallen als Transmissionsgitter mit gutem Erfolg gedient. Folgendes ist eine Fortsetzung der Arbeit, die bisher auf die nächstniedrigeren Elemente ausgedehnt worden ist.

1. Apparat und experimentelle Einzelheiten.

Unter Benutzung der Erfahrungen, die bei den Probeaufnahmen mit der in einer früheren Mitteilung [2]) erwähnten Apparateanordnung gemacht worden waren, wurde für die Fortsetzung der Arbeit ein zweckmäßigerer Spektrograph konstruiert. Das Wesentliche seiner Zweckmäßigkeit ist, daß alle zugehörigen Teile, also nicht nur Kristallhalter und Kassette, sondern auch das Röntgenrohr zu einem Ganzen montiert worden sind, und daß diese Teile in die richtigen Lagen im Verhältnis zueinander leicht einstellbar sind.

In Fig. 1 ist eine Photographie des Apparats wiedergegeben, woraus seine Konstruktion hervorgehen dürfte. Der Spektrograph ist so gebaut, daß er für verschiedene Radien des gebogenen Kristalls innerhalb der Grenzen 70 und 103 cm verwendbar ist. Eine radförmige Platte aus Gußeisen dient als Fundament zu den übrigen Teilen; die drei Füße sind darin eingeschraubt. Die Seiten sind plan gedreht. Radius der Platte ist 35 cm. An diesem Fundament sind also befestigt: a) der Tisch für Kristallhalter, b) ein Arm, der die Kassette trägt, c) das Röntgenrohr.

---

[1]) E. Carlsson, ZS. f. Phys. **80**, 604, 1933.

[2]) A. Sandström u. E. Carlsson, ebenda **80**, 597, 1933.

Der Tisch für den Kristallhalter hat seinen Platz auf einem Arm, der in der Verlängerung einer Speiche festgeschraubt ist. Auf diesem Arm steht er mittels drei Stellschrauben als Füße, die letzteren so angebracht, daß Einstellungen des Tisches in der Höhe und Drehungen sowohl durch eine Achse parallel dem Radius des Spektrographen als durch eine auf dieselbe senkrechte, dem Fundamentalplan parallele Achse leicht ausführbar sind. Festgehalten ist der Tisch durch eine Spiralfeder. Auf dem Tisch

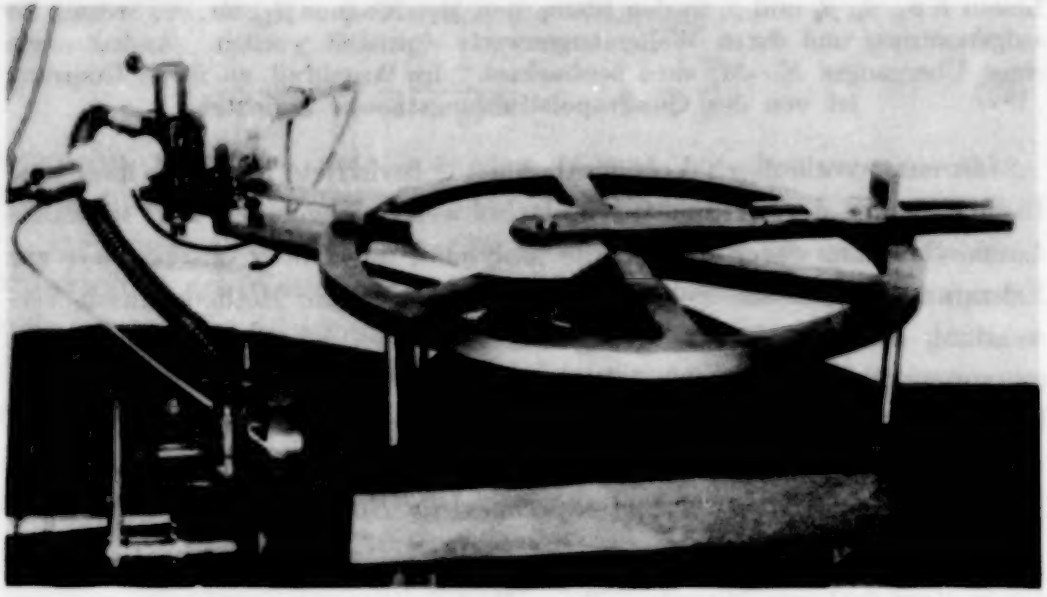


Fig. 1. Spektrograph mit Röntgenrohr.

ist der Kristallhalter, mit zwei Stellschrauben einstellbar und von zwei Klemmschrauben festgehalten, angebracht.

Der Kristallhalter besteht aus zwei Stahlblöcken, der eine konvex-, der andere konkavzylindrisch geschliffen, die mittels zwei Klemmschrauben aneinander um das Kristallblättchen zu pressen sind. Die konvexe Fläche ist zuerst zu dem gewünschten Radius geschliffen, dann poliert, so daß sie ganz fein und möglichst ohne Furchen ist. In dem konvexen Block befindet sich ein Loch von 1,5 mm in der Höhe der Achsenrichtung des Zylinders; dadurch wird die Länge der Spektrallinien rund 20 mm. Die Breite des Loches ist bei verschiedenen Haltern 10, 12 und 16 mm; bisweilen wurde die Breite durch Blei abgeblendet. Betreffs nutzbarer Zone des Kristalls siehe unten. An der Außenseite ist das Loch ausgefräst worden, so daß die Kanten an der polierten Fläche scharf sind, um sekundäre Strahlung von dem Eisen möglichst zu verhindern. Das Loch in der konkaven Platte ist größer gemacht. Auf die polierte Fläche wird der Kristall

gelegt, im Verhältnis zu der Generatrix des Zylinders orientiert, und mit dem konkaven Block (auf dieser Seite gewöhnlich mit einer dünnen Zwischenunterlage) an dieselbe gepreßt.

Die Kassette besteht aus einem Kästchen, in dessen vorderer Seite ein rechtwinkliges Loch für das Spektrum aufgenommen und mit angeklebtem schwarzem Papier zum Lichtschutz bedeckt ist. Mittels Federn an der hinteren abnehmbaren Wand der Kassette wird die photographische Platte in ihrer Lage festgehalten. Die Kassette ist für das Plattenformat $4{,}5 \times 6\ \mathrm{cm}^2$ gebaut; ein 5,2 cm langes Spektrum kann aufgenommen werden. Sie ist auf einem Schieber festgeschraubt, der längs eines eisernen Armes läuft. Der Arm selbst ist durch seine Festschraubmutter als Zentrum drehbar und ruht auf dem Fundament. Wie gesagt, ist der Radius des Spektrographen variabel. Man kann ja durch diese Anordnung für gewünschte verschiedene Auflösungen Kristallhalter von verschiedenen Radien verwenden; außerdem zeigt es sich bisweilen, daß der Radius des gebogenen Kristalls ein etwas anderer wird als der der geschliffenen Fläche. Der Radius kann optisch durch Abbildung eines Lichtspaltes an der konkaven Fläche bestimmt werden; die genaueste Auskunft über die Fokussierung erhält man durch Aufnahmen von einem scharflinigen Röntgenspektrum mit einer sehr schief (ein paar Grad) auf die Strahlenrichtung gestellten photographischen Platte. Mit den hier in Frage kommenden Öffnungen des Kristalls kann man hierdurch den Radius des Fokussierungskreises auf etwa 1 mm bestimmen; festgestellt ist auch, daß innerhalb der verwandten Plattengröße irgendeine merkbare Unschärfe wegen des Ersatzes der Zylinderfläche mit der Plattenebene nicht auftritt.

Das Lager für die Schraube, um welche der Kassettenarm drehbar ist, ist längs einem Loch in dem Fundament von dem Zentrum auf den Kristallhalter zu verschiebbar; dadurch ist der Abstand Kristall—Zentrum des Fokussierungskreises einzustellen; mit dem genannten Schieber ist der andere Radius Zentrum—Platte feststellbar. Durch eine um das Fundament greifende Klemme mit Schraube und die Schloßschraube des Kassettenschiebers wird dann das ganze fixiert. Mit dem Kassettenarm folgt eine Gradskale; ein Index ist auf dem Fundament eingetragen.

Der Arm für das Röntgenrohr ist auf die untere Fläche der Fundamentenplatte geschraubt. Unter dem Platz des Kristalls ist ein Gelenk, um das der äußere Teil des Armes drehbar ist. Dieser drehbare Arm trägt einen langen Handgriff, der längs einer unter dem Fundament befestigten Sektorschiene läuft. Der Arm ist teils daran mit einer Klemmschraube zu fixieren, teils dient sie als Gradskale für die Drehung des Rohres. Das Röntgenrohr

steht auf einer Platte von derselben Größe wie der Boden des Rohrgehäuses. Zur Orientierung in der Höhe wird die Platte von einer 1″-Schraube getragen; die zugehörige Handmutter liegt dicht auf dem tragenden Arm, in den ein Loch für die Fortsetzung der Tragschraube gebohrt ist. Das Rohr selbst ist von einer dünneren Schraube gehalten, gegen deren Kopf unten und den Arm sich eine steife Spiralfeder spannt. Der Tisch ist um die Schraube drehbar und wird mittels zwei Stellschrauben mit Schloßmuttern in der Seitenrichtung fixiert.

Das Röntgenrohr, das ganz aus Metall ist, ist für diesen Zweck speziell konstruiert. Bekanntlich werden die Strahlen, die gegen einen Punkt der Kreisperipherie konvergieren, von dem Kristall fokussiert. Man kann also mit Vorteil einen in der Breitenrichtung des Kristalls ausgedehnten Brennfleck anwenden. Bei den gewöhnlichen Methoden mit Spalten strebt man ja danach, die Brennflecke klein zu machen, um für den Spektrographen einen möglichst großen Teil der Strahlung zu gewinnen. Besonders wenn man als Strahler an der Antikathode eine leichtflüchtige Substanz hat, kann man mit einer größeren Brennfläche das Rohr selbstverständlich höher belasten, ohne daß die Substanz schneller verschwindet. Die Kühlungsverhältnisse dürften sich auch günstiger stellen. Hier ist der Glühkathode die Form einer etwa 10 mm langen Spirale gegeben, die parallel der Antikathode gelegen ist. Wolfram wird als Glühdraht verwandt. Ein Mantel umgibt sie zentrisch, und darin ist eine Aussparung vorgesehen, um die Elektronen auf die Antikathode zu richten. Die Kathode ist die in Fig. 1 rechts gelegene Elektrode. Die Antikathode ist wie üblich mit vier Brennflächen versehen. Der Brennfleck erhält somit eine Größe von $7 \times 1\ \text{mm}^2$, wie Lochkameraaufnahmen ergeben haben. Die erwähnte vermehrte mögliche Stromstärke hat Verfasser bei den letzteren Aufnahmen zwei- bis viermal mit kreisförmigem Brennfleck gefunden. Ausgenutzt wird eine Zone des Kristalls von 6,5 bis 8 mm Breite im betreffenden Wellenlängengebiet. Es mag hinzugefügt werden, daß dieses Rohr auch als Ionenrohr unter 40 kV verwendbar ist; eine Hohlkathode wird dann an die oberen Schliffe und das Nadelventil an den seitlichen Konus angesetzt.

Es wurde mit gleichgerichteter und mit Kondensatoren ausgeglichener Hochspannung gearbeitet (35 bis 55 kV); die Hochspannung wurde an die Kathode gelegt. Der Glühstrom wurde von einem kleinen Transformator geliefert, der die Netzwechselspannung von 127 Volt heruntersetzte. Sein Sekundärkreis ist bis auf 70 kV spannungsisoliert; um die nötige Elektronenemission der Glühspirale zu erhalten, wurde sie mit 3 bis 6 Amp. belastet.

Das Vakuum wird durch eine Molekularpumpe erzielt, die an eine Ölvorpumpe angeschlossen ist.

Die geerdeten Teile, Antikathode und Röhrenkörper, wurden von der Wasserleitung gekühlt. Für die Kühlung der Kathode wurde ein spannungsisoliert aufgestelltes Hebersystem angewandt; neues Wasser brauchte man nicht öfter als alle 3 Stunden in den Behälter zu füllen. Kristallarten, die zu einem Radius von 100 cm gebogen werden können, gibt es viele. Auch in dieser Arbeit wurde Gips von ein paar Zehntel Millimeter Dicke vorzugsweise angewandt[1]). Vorläufige Versuche mit Verwendung von Quarz, in geeigneter Weise aus dem Kristall geschnitten und eben poliert, sind auch gemacht worden. Die Prismaflächen des Quarzes

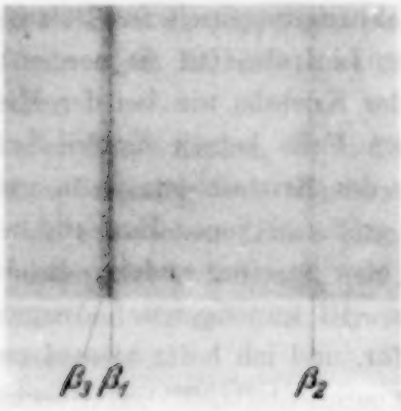


Fig. 2. Sr $K\beta$, 1. Ordnung, 10 fach vergrößert.

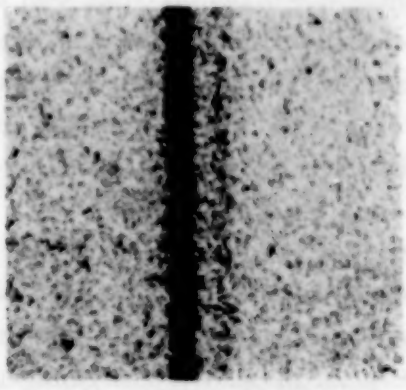


Fig. 3. Y $K\beta_2\,\beta_4$, 1. Ordnung, 28 fach vergrößert.

haben größeres Reflexionsvermögen als die hier benutzten Ebenen bei Gips, jedoch scheint die Linienschärfe schlechter zu sein, was vielleicht durch Störungen des Kristallbaues bei der mechanischen Behandlung des Kristallblattes verursacht ist. Einige von den später zu erwähnenden Spektren (Mo, Nb) sind auch mit Quarz in erster und zweiter Ordnung aufgenommen. Übrigens sind alle Spektren in der ersten Ordnung des Gipses aufgenommen; Radius des Kristalls = 88,0 cm.

Bei der Prüfung der Methode[2]) wurde gesagt, daß die Methode in der damaligen Ausführung den Leistungen des Tubusspektrometers an Linienschärfe nachstände. Mit diesem größeren Radius und der besseren

[1]) Spaltstücke von Gipsblöcken verschiedener Herkunft wurden mir in freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. G. Aminoff aus den Sammlungen des Naturhistorischen Reichsmuseums in Stockholm zur Verfügung gestellt, wofür ich herzlich danke.

[2]) A. Sandström u. E. Carlsson, l. c.

Technik bei der Biegung ist die Schärfe nunmehr nicht nur ebensogut wie in Tubusaufnahmen, sondern sogar etwas besser. Dies hat sich besonders erwiesen, da die $\beta_1\,\beta_3$-Dublette bei den Elementen von Nr. 40 herab wegen der Verbreiterung der Linien immer schwerer zu trennen sind. Als Beispiel ist in Fig. 2 das 10 Minuten lang exponierte $K\beta$-Spektrum von Sr wiedergegeben; es ist in dieser Hinsicht mit der in dem Tubusspektrometer 6 Stunden lang exponierten Aufnahme von Edlén[1]), die in derselben Größe reproduziert ist, zu vergleichen. Fig. 3 ist eine 28fache Vergrößerung der Linien $K\beta_2$ und $K\beta_4$ von Y in erster Ordnung, woraus ihre vollständige Trennung ersichtlich ist.

Von den in der Methode liegenden Ursachen zur Linienverbreiterung, die hier überhaupt ganz gering sind, ist die Verbreiterung wegen der Abweichung des Kristallkreises von dem Fokussierungskreis im Betrage von nur wenigen Hundertstel der natürlichen Linienbreiten zu nennen; eine Beseitigung derselben durch Schleifen des Kristalls wie bei der Methode von Johansson[2]) würde also in diesem Falle keinen Vorteil bringen.

Die Verbreiterung wegen der Dicke des Kristalls ist, wenn man sie nach Cauchois[3]) berechnet, etwa 30mal größer als jene. Eine andere Auffassung des Biegungsmechanismus führt aber zu einer anderen Schätzung desselben, und zwar einer der Methode viel günstigeren. Ausgeführte Messungen der Linienbreite sprechen dafür, und ich hoffe hierauf zurückkommen zu können, wenn genügendes experimentelles Material bestimmte Schlüsse erlaubt.

2. Untersuchung der K-Spektren.

Es ist gelungen, sehr lichtstarke K-Spektra bei den Elementen von 42 Mo hinab bis zu 37 Rb aufzunehmen und somit bisher unbekannte Linien in den Spektren zu entdecken und zu messen.

Als Strahler sind für diese Elemente (außer Molybdän) auf die Kupferantikathode eingeriebene pulverförmige Substanzen verwandt worden, nämlich für

Rubidium	Sulfat	Zirkon	Oxyd
Strontium	Oxyd	Niob	Metall (Pulver)
Yttrium	Oxyd	Molybdän	Metall (Blech)

Sowohl wegen der kleineren möglichen Stromstärke als des kleineren Strahlungsvermögens in diesen Fällen sind die Expositionszeiten im Verhältnis

[1]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **52**, 364, 1928.
[2]) T. Johansson, ebenda **82**, 507, 1933.
[3]) Formel IV′ in Y. Cauchois, Journ. de phys. et le Radium (7) **3**, 320, 1932.

zu denen z. B. von Mo auf das zwei- bis fünffache vermehrt worden, um ebenso durchexponierte Spektra zu erhalten. Bei Mo ist die unten reproduzierte Platte 4 Stunden exponiert, bei Sr 15 Stunden.

Die früher bei anderen Elementen gefundenen Linien β_4 und β_5 sind hier auf allen Platten, die mehr als 25mal der für die Hauptlinien der Spektren nötigen Zeit exponiert sind, gut und hübsch hervorgetreten. β_4 scheint in dem Gebiet von Mo bis Sr etwa doppelt so stark wie β_5 zu sein; bei Rb ist β_4 auffallend schwächer.

Außer diesen Linien, die in Hinsicht auf ihren Ursprung eine Sonderstellung unter den schwachen Linien einnehmen (siehe unten), ist zwischen β_5 und β_1 das Vorhandensein von zwei noch schwächeren Linien festgestellt.

Ganz in der Nähe von β_5 ist die bei diesen Elementen stärkste von ihnen, der die Bezeichnung β_6 zuerteilt worden ist, gelegen. In Fig. 4 sind Platten aus vier Elementen reproduziert, um speziell diese Linie zu zeigen. Wie auch aus den Reproduktionen ersichtlich, wächst ihre Intensität im Verhältnis zu β_5 bei den niedrigen Elementen; der Wellenlängenabstand zwischen ihnen bleibt fast konstant. Die Linie ist hier zum ersten Male beobachtet worden. Beuthe[1]) hat die Linie β_5 bei niedrigeren Elementen bis zu Y gemessen, ohne β_6 wahrgenommen zu haben. Hierbei ist zu bemerken, daß er einen NaCl-Kristall verwandt hat, und

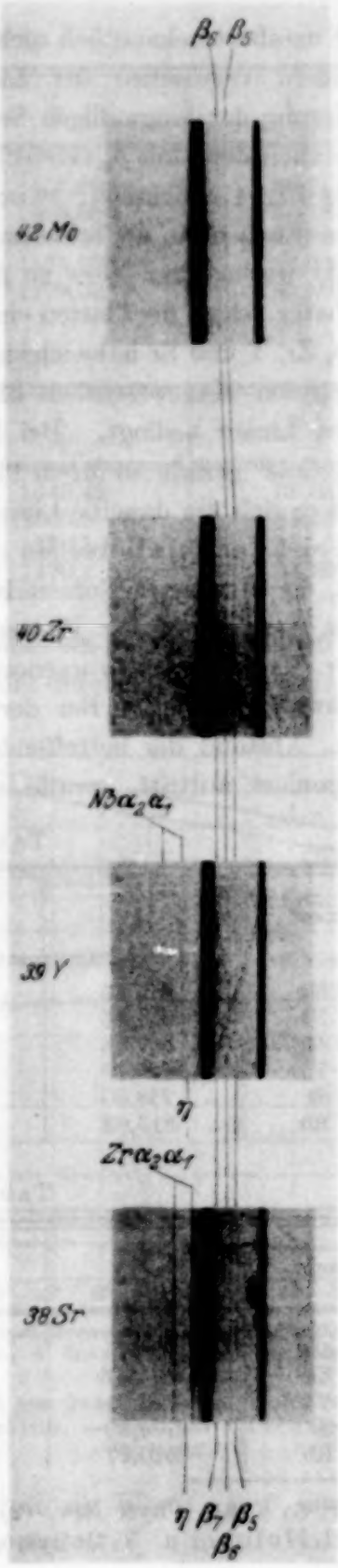


Fig. 4. Reproduktionen von K β-Spektren, einige der schwächeren Linien zeigend. Die stark geschwärzten Linien sind die mehrhundertfach überexponierten β_3 β_1 und β_2. Dicht kurzwellig an β_2 die Linie β_4. 3 fach vergrößert.

[1]) H. Beuthe, ZS. f. Phys. **60**, 603, 1930.

diese Kristallart bekanntlich nicht ganz hübsche Linien gibt. Er spricht auch von einem Verwischen der Linien, und in seiner „beobachteten Abschattierung der langwelligen Seite einiger $\beta\,y$-Linien" liegt vermutlich die Anwesenheit der Linie β_6 versteckt. Seine Wellenlängenwerte von $\beta\,y$ liegen, wie aus Fig. 4 ersichtlich, zwischen denen des Verfassers von β_5 und β_6 bei den Elementen, die beide untersucht haben. Beuthe hat auch nicht β_4 entdeckt wegen ihrer Nähe zu β_2.

Weiter zeigen die Platten eine Linie von größerer Wellenlänge als diese. Bei Mo, Zr, Y und Sr habe ich sie auswerten können, obgleich ihr schwaches Hervortreten eine wesentlich kleinere Genauigkeit als bei den früher erwähnten Linien bedingt. Bei Rb verhindert das Auftreten einer „Aufhellungslinie" gerade an ihrem Platz sichere Aussage darüber. Ohne Zweifel handelt es sich um dieselbe Linie, die Ross[1]) bei Mo, Rh, Pd und Ag und Hulubei-Cauchois[2]) bei Mo und Rh gefunden haben. Verfasser hat es gewagt, sie in unserer Nomenklatur mit β_7 zu bezeichnen.

Die Ausmessung der Platten ist in einem Projektionskomparator mit mäßiger Vergrößerung vorgenommen; dieses Verfahren eignet sich gut für schwache Linien. Bei der Verwertung ist Interpolation verwandt worden. Abstand der betreffenden Linie von β_2, die für Messung nie zu überexponiert auftritt, wurde ermittelt. Der Bezugsabstand $\beta_1 - \beta_2$

Tabelle 1. $K\beta_4$.

Element	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\frac{\nu}{R}$ berechnet $K\alpha_1 + L\beta_2$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
42 Mo	618,73	1472,81	1473,01	38,377
41 Nb	651,86	1397,96	1398,13	37,389
40 Zr	687,56	1325,37	1325,37	36,406
39 Y	726,19	1254,86	—	35,424
38 Sr	768,30	1186,09	—	34,440
37 Rb	813,63	1120,00	—	33,466

Tabelle 2. $K\beta_5$.

Element	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\frac{\nu}{R}$ berechnet $K\alpha_1 + L\alpha_{1,2}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
42 Mo	625,75	1456,28	$1456,\frac{33}{14}$	38,161
40 Zr	694,47	1312,18	1312,35	36,224
39 Y	733,01	1243,19	1243,34	35,259
38 Sr	774,80	1176,13	1176,36	34,295
37 Rb	820,17	1111,08	—	33,333

[1]) P. A. Ross, Phys. Rev. (2) **39**, 748, 1932.
[2]) H. Hulubei u. Y. Cauchois, C. R. **196**, 1294, 1933.

Tabelle 3. $K\beta_6$.

Element	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
42 Mo	627,21	1452,89	38,117
40 Zr	695,85	1309,58	36,188
39 Y	734,58	1240,53	35,221
38 Sr	776,23	1173,97	34,263
37 Rb	821,64	1109,06	33,303

Tabelle 4. $K\beta_7$.

Element	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
42 Mo	629,15	1448,42	38,058
40 Zr	697,8	1305,9	36,137
39 Y	737,1	1236,3	35,161
38 Sr	778,8	1170,1	34,207

wurde genau auf einer schwächer exponierten Platte desselben Spektrums gemessen (Expositionszeit etwa $^1/_{150}$ der durchexponierten Aufnahme), die in unveränderter Lage der Kassette aufgenommen worden war. Die Wellenlängenwerte dieser Bezugslinien sind die mit dem Tubusspektrometer im hiesigen Institut gemessenen (siehe Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl.).

Die erhaltenen λ-, $\frac{\nu}{R}$- und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte sind in den Tabellen 1 bis 4 wiedergegeben, die Frequenzwerte in vorkommenden Fällen mit aus bekannten Daten berechneten Werten verglichen. Die Fehler der am genauesten meßbaren Linien β_4 und β_5 dürften in keinem Falle 0,1 X-E. überschreiten; β_6 ist ein wenig unsicherer, und an die Werte von β_7 sind nicht so große Forderungen an Genauigkeit zu stellen.

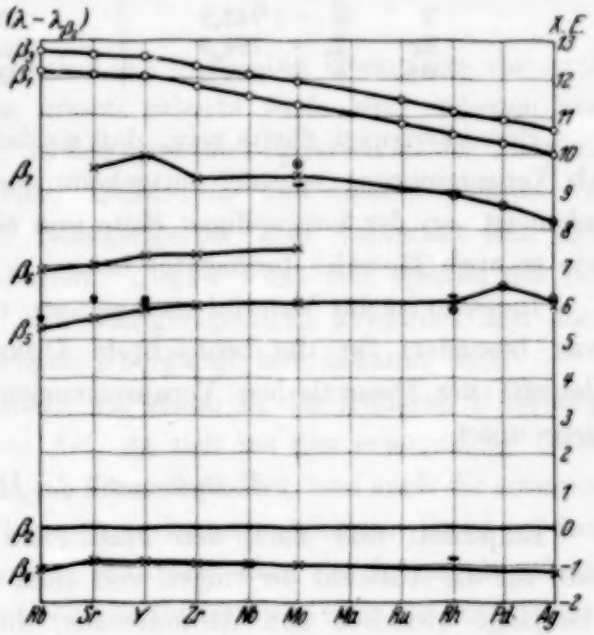


Fig. 5. Zusammenstellung der Wellenlängendifferenzen in den $K\beta$-Spektren der Elemente 37 bis 47.
○ Mit dem Tubus gemessen, ⊗ Ross, ● Beuthe, — Hulubei-Cauchois, × Verfasser.

In Fig. 5 habe ich die von anderen Verfassern und mir selbst gemessenen Wellenlängen für die $K\beta$-Spektren dieser und nächstfolgender Elemente zusammengestellt. Es erhellt hieraus, daß die gemachten Zuordnungen der Linien in der Elementenfolge berechtigt sind.

Über die Existenz einer K-M_I-Linie. Beuthe (l. c.) hat in den Elementen 23 Va bis 32 Ge zwischen den $K\alpha$- und β-Gruppen eine schwache Linie (η) gemessen, deren Frequenzwert mit der Differenz $K—M_I$ annähernd übereinstimmt. Bei allen Elementen bis 31 Ga sind die gefundenen Frequenzen aber etwas niedriger als die berechneten. Kürzlich teilten Hulubei-Cauchois (l. c.) mit, daß sie bei 42 Mo und 45 Rh eine solche Linie gefunden haben; auch hier liegen die ν/R-Werte niedriger als die aus $(K\alpha_2 + L\eta)$ berechneten.

Auf meinen Platten von Y, Sr und Rb findet man auch schwache Andeutungen eines solchen Überganges. Indessen sind sie so schwach, daß sie nur eine rohe Ausmessung der Wellenlänge erlauben, und diese gibt für

	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\frac{\nu}{R}$ berechnet
Y	743,5	1225,5	1225,8
Sr	786,3	1158,8	1159,8
Rb	829,5	1098,5	—

Bemerkenswert dürfte sein, daß sie bei Y, wo sie trotz der Nähe der als Verunreinigung schwach mitgekommenen Nb $K\alpha_1$ am deutlichsten zu sehen ist, an der kurzwelligen Seite von einer „Aufhellung" begrenzt ist, wie es auch Beuthe beobachtet hat.

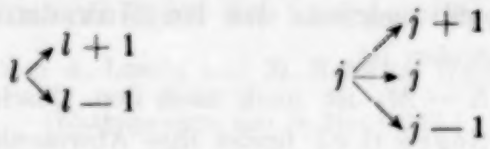
Indessen ist das Material noch zu arm, um sichere Schlüsse zu erlauben, was besonders für die beobachtete Diskrepanz am Frequenzwert gilt. Betreffs der theoretischen Voraussetzungen eines Überganges dieser Art siehe unten.

3. *Systematik der Linien.*

Empirisch und nach den klassischen Theorien der Strahlung hat man für die Auswahl derjenigen von allen a priori möglichen Elektronenübergänge zwischen den Atomniveaus, die „erlaubt" sind, bekanntlich gewisse beschränkende Beziehungen an den Quantenzahlen aufstellen können. So ist für die Röntgenspektra gefunden, daß Übergänge zwischen Niveaus derselben Gruppe nicht vorkommen, daß also $n \to n$ verboten ist. Indessen sind jetzt zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel bekannt [siehe z. B. Magnusson[1])].

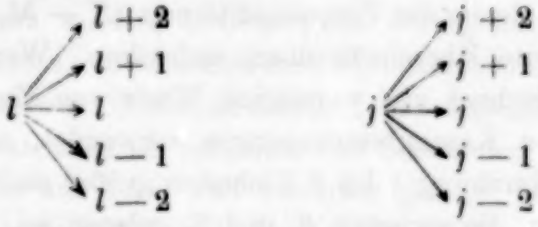
[1]) T. Magnusson, ZS. f. Phys. **79**, 161, 1932.

Eine wichtigere Regel besagt, daß bei den erlaubten Übergängen betreffs der Quantenzahlen l und j folgende Relationen gelten:



Alle anderen, von denen Linien sowohl in der K- als in der L-Reihe jedoch bekannt sind, sind als „verboten" bezeichnet worden.

Die Theorie der Quadrupolstrahlung, deren Grundzüge unter anderem von Rubinowicz-Blaton in den „Ergebnissen der Exakten Naturwissenschaften" (**11**, 176, 1932) dargestellt sind, gibt andere Auswahlregeln als die für die Dipolstrahlung. Bei der Quadrupolstrahlung gelten statt der oben angeführten die folgenden:



mit Ausnahme der Fälle $l \to l = 0$, $j \to j = 0$. Die Übergänge, die nach diesen über die Dipolstrahlung hinaus erlaubt sind, sind indessen viel schwächer als die gewöhnlichen. In den optischen Spektren ist der Quotient der berechneten Intensitäten einer Quadrupol- und einer Dipollinie von der Größenordnung 10^{-6}. Im Röntgengebiet aber verändert sich dies stark zugunsten der Quadrupollinien. Segrè[1]) hat sich speziell der Beziehung der Quadrupoltheorie auf Röntgenspektren gewidmet und konstatiert, daß die meisten derartigen Übergänge hier bekannt sind.

Unsere Linien β_4 und β_5 sind, wie schon in der früheren Mitteilung bemerkt wurde, der angegebenen Art, da sich bei den erzeugenden Übergängen $K - N_{IV,V}$ bzw. $K - M_{IV,V}$ l um 2 ändert, und auch die einzigen, die in den K-Spektren dieser Elemente vorkommen können. Es ist bei dem jetzigen Standpunkt schwer, etwas exakteres über die Intensität solcher schwachen Linien zu sagen. Die Größenordnung dürfte aber aus Schätzungen der nötigen Expositionszeit usw. hervorgehen.

Das Elektronenniveau $N_{IV,V}$, woraus β_4 herrührt, soll nach dem Schema unterhalb 39 Y normal mit Elektronen nicht belegt sein; die Linie β_4 existiert aber auch bei 38 Sr und 37 Rb. Eine derartige Erscheinung ist auch in anderen Fällen bekannt: So endet $K\beta_5$ nicht bei 21 Sc, sondern

[1]) E. Segrè, Lincei Rend. (6) **14**, 501, 1931; **16**, 9, 1932.

bei 19 K, und $K\beta_1$ ist unterhalb 13 Al, wo die Elektronenbelegung von $M_{II, III}$ aufhört, auch zu finden. Solche Linien sind demnach als semioptisch zu betrachten. Es ist anzunehmen, daß bei 35 Br die Linie sehr schwach oder gar nicht vorhanden ist.

Der Übergang $K - M_I$ ist auch nach den Quadrupolregeln als verboten bezeichnet. Segrè (l. c.) findet ihre Abwesenheit als eine Stütze der Theorie; die Beutheschen Beobachtungen scheinen in dieser Auseinandersetzung nicht mitgekommen zu sein. Indessen ist wohl auch hier die „Verbotenheit" eine Frage der Intensität, oder andere Störungen müssen als Erklärung dieser Erscheinung in Anspruch genommen werden.

Was die übrigen Linien β_6 und β_7 betrifft, kann man ihre Frequenz werte aus den normalen Diagrammwerten nicht herleiten, auch wenn man doppelte Elektronensprünge zur Erklärung annimmt. Ross (l. c.) hat die Werte von β_7 mit denen der Frequenzdifferenz $(K - M_{II}) + (M_I - M_{III})$ verglichen und gute Übereinstimmung gefunden. Wenn man aber mit neueren Werten rechnet und womöglich Werte von Emissionslinien statt der wenig sicheren Kantenbestimmungen verwendet, zeigt es sich, daß diese ν/R-Werte durchweg 1 bis 3 Einheiten größer sind, also einer Linie entsprechen sollten, die zwischen β_6 und β_7 gelegen sei. Ob diese Linien durch höhere Ionisation bedingt oder auf andere Ursachen zurückzuführen sind, steht noch offen. Verbindungslinien dürfen sie nicht sein, da sie sowohl bei Metall (Mo) als bei Oxyden als Strahler mit regelmäßigen Intensitätsverhältnissen auftreten. Unmöglich ist nicht, daß β_6 identisch mit der bei niedrigeren Elementen als β'' bezeichneten Linie ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, für das fördernde Interesse bei der Durchführung dieser Untersuchung meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1933.

Kritische Bemerkungen zur Auswertung der Ladungsmessungen an kleinen Probekörpern [1]).

Von **A. Lustig** und **M. Reiss** in Wien.

(Eingegangen am 9. Mai 1933.)

Es werden die Grundlagen der Auswertung der Ladungsmessungen an kleinen Probekörpern erörtert und dargelegt, daß kein experimenteller Beweis für die Nichtexistenz von Ladungen kleiner als das Elektron vorliegt.

Die in der letzten Zeit erschienenen Arbeiten von R. Nestle und K. Schäfer[2]) und die an diese Arbeiten sich anschließende Diskussion mit den Verfassern[1]) [3]) gibt Veranlassung, auf den Gegenstand von einem allgemeineren Gesichtspunkt aus zurückzukommen.

Es soll erörtert werden, inwieweit die vorliegenden experimentellen Tatsachen es gestatten, die an zahlreichen Probekörpern der verschiedensten Materialien gemessenen Unterschreitungen des sogenannten Elementarquantums der Elektrizität als scheinbare zu bezeichnen. Es ist von vornherein klar, daß es auf jeden Fall unschwer gelingt, ad hoc Hypothesen zu ersinnen, die es gestatten, diese Ladungswerte auf eine gemeinsame Grundladung zurückzuführen. Es handelt sich nur darum, inwieweit solche Hypothesen als experimentell bestätigt gelten können. Bekanntlich werden die Ladungsunterschreitungen vielfach dadurch zu erklären gesucht, daß die Probekörper (Pk.) eine von der Dichte des makroskopischen Materials abweichende mittlere Dichte hätten, d. h. man stellt sich vor, daß der Pk. von der kompakten Kugelgestalt abweiche oder infolge Bildung einer chemischen Verbindung geringere Dichte aufweise.

Jedenfalls kann eine objektive Klärung dieses Problems nicht so erfolgen, daß man von vornherein jene Pk., an denen sich Ladungsunterschreitungen zeigen, als irregulär im vorerwähnten Sinne bezeichnet. Sicherlich lassen sich Pk. erzeugen, die weitgehend kleinere Dichten haben als das makroskopische Material. (Bei genügend großer Apertur lassen sich z. B. auch im Dunkelfeld starke Abweichungen von der Kugelgestalt erkennen.) Wollte man beweisen, daß alle Pk. mit Ladungsunterschreitungen kleinere Dichte haben, so darf man selbstverständlich keine Annahme über die Ladungen dieser Teilchen machen, sondern muß Kriterien finden, die

[1]) Zugleich Notiz zur Erwiderung der Herren R. Nestle u. K. Schäfer und zum Nachwort von E. Regener in Stuttgart (ZS. f. Phys. **81**, 700, 1933).

[2]) R. Nestle, ZS. f. Phys. **77**, 174, 1932; K. Schäfer, ebenda S. 198.

[3]) A. Lustig u. M. Reiss, ZS. f. Phys. **79**, 696, 1932.

ganz unabhängig von der Ladung Aussagen über die Struktur bzw. die Dichte der Teilchen gestatten. In diesem Zusammenhang soll auf die Bemerkung von Prof. Regener[1]) eingegangen werden, der in folgendem ein wesentliches Argument für die Scheinbarkeit der Ladungsunterschreitungen erblickt: „Alle Versuche zum Nachweis der Existenz des Subelektrons werden vielmehr von den genannten Autoren immer nur an kleinen Probekörperchen angestellt, die im Mikroskop oder Ultramikroskop wahrnehmbar sind. Es darf vielleicht darauf hingewiesen werden, daß dieses Verfahren ungewöhnlich ist. Es gilt als ein Grundsatz physikalischer Beweisführung, daß dieselbe *lückenlos* sein muß, d. h. eine Erscheinung darf nicht nach Belieben bei einer Versuchsgruppe auftreten und bei einer anderen nicht. Die Behauptung der Existenz eines Subelektrons bei *einer* Versuchsgruppe scheint mir die Verpflichtung einzuschließen, das Auftreten des Subelektrons auch bei den anderen Versuchsgruppen in der Physik nachzuweisen.

Wenn also die Behauptung der Existenz des Subelektrons mehr sein soll als eine für den Fall der Probekörper ad hoc gemachte (und auch in diesem Falle nach unserer Auffassung nicht erwiesene) Hypothese, so muß der Nachweis geführt werden, daß das Subelektron überall da in Erscheinung tritt, wo die Bedingungen für sein Auftreten gegeben sind. Beispielsweise müßten im Astonschen Massenspektrographen, wo man es mit Ladungen an Atomen zu tun hat, keine scharfen Flecken für die verschiedenen Isotopen eines Elementes auftreten, sondern Bilder entstehen, deren Unschärfe ein Maß für die Unschärfe der Ladung wäre. Das ist ebensowenig der Fall wie bei anderen Ablenkungsversuchen geladener Teilchen. Aus diesem Grunde ist auch bei der Arbeit der Herren Nestle und Schäfer von der Annahme ausgegangen worden, daß die Unterschreitungen der Elementarladung *scheinbare* sind. Es kam also lediglich darauf an, die Ursachen dieser scheinbaren Unterschreitungen aufzuklären."

Dazu ist zu bemerken:

Die Behauptung der Existenz von Ladungen kleiner als das Elektron ist keine ad hoc gemachte Hypothese, sondern ein aus gewissen Experimenten erhaltenes Resultat, zu dessen Erlangung nur gewisse Annahmen über die Form und Dichte der Pk. notwendig sind, dieselben Annahmen, die bei denjenigen Pk. gemacht werden, deren Ladungswerte als normal bezeichnet werden.

Es ist keineswegs gesagt, daß die Realität von Ladungen kleiner als das Elektron an den kleinen Teilchen zur Folge haben müßte, daß bei allen

[1]) Siehe das Nachwort von E. Regener in R. Nestle u. K. Schäfer, ZS. f. Phys. **81**, 700, 1933.

Phänomenen, die durch die Wirkung elektrischer Ladungen zustandekommen, Subelektronen auftreten müssen. Denn es wäre durchaus denkbar, daß die Bedingungen für das Auftreten kleinerer Ladungen entweder nur bei den kleinen Teilchen gegeben sind oder auch bei Erscheinungen anderer Versuchsgruppen, die aber noch unbekannt sind. Die Tatsache, daß nur bei kleinen Pk. Subelektronen gefunden werden, berechtigt nicht, wie Nestle und Schäfer es getan haben, von der Annahme auszugehen, daß die Unterschreitungen der Elementarladung nur scheinbare sind.

Es soll nun noch kurz erörtert werden, inwieweit es berechtigt ist, die Pk., an denen sich Unterschreitungen zeigen, als irregulär in Form und Dichte hinzustellen.

Die Bestimmung der Ladung eines einzelnen Pk. beruht bekanntlich im wesentlichen auf der Bestimmung seines Gewichtes. Diese Messungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Solche Messungen, die ein bestimmtes Widerstandsgesetz als Grundlage der Größen- bzw. Gewichtsbestimmung annehmen. Es werden bei einem bestimmten Gasdruck Fallgeschwindigkeit und Steiggeschwindigkeit im elektrischen Feld bestimmt.

2. Solche Messungen, die durch Beobachtung desselben Pk. bei *verschiedenen* Gasdrucken das Widerstandsgesetz für das betreffende Teilchen unabhängig von der Ladung experimentell zu ermitteln versuchen.

Messungen der ersten Art können keinen Beitrag zur Entscheidung der Frage liefern, ob das beobachtete Teilchen reguläre Dichte hat. Daher können die Versuche von Nestle und Schäfer in diesem Sinne nichts aussagen. Denn selbst wenn die Stabilität von Quecksilbertröpfchen ein Kriterium dafür wäre, daß diese Teilchen irreguläre Dichte haben, so ist damit für die Ladungsfrage nichts Wesentliches ausgesagt. Denn an den verdampfenden Teilchen ist eine präzise Ladungsbestimmung wegen der Verdampfung überhaupt ausgeschlossen. Andererseits ist, wie erwähnt, die Tatsache, daß es irreguläre Teilchen gibt, bei denen bei Einsetzen der normalen Dichte besonders kleine Ladungen resultieren, gar nicht erstaunlich. Es wäre vielmehr zu zeigen, daß bei allen Pk., die Ladungsunterschreitungen aufweisen, auch abnormale Dichte vorliegt.

Bei den Versuchen der zweiten Art werden Fall- und Steiggeschwindigkeit als Funktion der mittleren freien Weglänge bestimmt. Es gilt $v = B \cdot mg$, ein Resultat, das vielfach experimentell bestätigt ist. Um diese Messungen auswerten zu können, muß bekannt sein, wie die Beweglichkeit B vom Material, von den Dimensionen des Teilchens und von den Konstanten des äußeren Mediums abhängt.

Den Auswertungen aller dieser Messungen wird die Voraussetzung zugrunde gelegt, daß die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der mittleren freien Weglänge die Form hat:

$$B = B_{\text{Stokes}} \cdot f(l/a).$$

Hierbei hat B_{Stokes} bekanntlich die Form: $B_{\text{Stokes}} = \frac{1}{6\pi\mu a}$. Eine theoretische Ableitung für die Funktion $f(l/a)$ gelingt nur in den beiden Grenzfällen $l \ll a$ und $l \gg a$. Der zweite Fall ist für die bisherigen Messungen bedeutungslos. Denn bei den Messungen, die bisher an kleinen Teilchen angestellt wurden, war die mittlere freie Weglänge gegenüber dem Radius des Teilchens klein bzw. von derselben Größenordnung. Nach Cunningham gilt für $f(l/a) = 1 + A \cdot l/a$. Um experimentell auch bei kleinen Pk. an dieses Gesetz Anschluß zu bekommen, muß man Messungen bei hohen Gasdrucken (bis 20 at) anstellen. Dies ist in der letzten Zeit im Ehrenhaftschen Institut gelungen[1]). Aus dem funktionellen Zusammenhang zwischen Fallgeschwindigkeit und Weglänge läßt sich ohne weiteres der Wert $mg \cdot B_{\text{Stokes}}$ bestimmen. Dies ist der Grenzwert der Fallgeschwindigkeit für $l \to 0$. Unter Voraussetzung der kompakten Kugelgestalt und regulären Dichte kann man hieraus Größe, Gewicht und damit auch die Ladung berechnen. Außerdem liefert die Neigung der experimentell ermittelten v—l-Kurve die Konstante A des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes. Man hat nun vielfach als Kriterium für Regularität oder Irregularität der Teilchen den auf solche Weise ermittelten Wert von A angesehen. Nun liefert die Theorie[2]) als untere Grenze für diese Konstante den Wert 0,70 (wenn als Definition der mittleren freien Weglänge $\mu = 0{,}35\ \varrho\, \bar{c}\, l$ gewählt wird).

Der empirische Tatbestand ist der, daß es Teilchen gibt, deren A wesentlich kleiner ist als dieser Wert, und Teilchen, die ungefähr denselben Wert oder einen etwas größeren aufweisen. Es ist aber zu bedenken, daß der theoretische Wert von A bzw. die Grenzen hierfür im Laufe der Entwicklung mannigfache Modifikationen erlitten haben; es ist daher keineswegs als endgültig sichergestellt zu betrachten, daß der Wert 0,70 tatsächlich die untere Grenze für die Konstante A darstellt. Jedenfalls liegt es nahe, anzunehmen, daß Teilchen, für die unter Voraussetzung der kompakten Kugelgestalt gleiche A um 0,7 resultieren, auch dieselbe Dichte aufweisen.

---

[1]) F. Ehrenhaft, Congrès international d'électricité, Paris 1932, 1ère section, Nr. 0—C; Phys. ZS. **33**, 673, 1932; E. Wasser, ZS. f. Phys. **78**, 492, 1932; vgl. hierzu F. Ehrenhaft, ebenda **80**, 402, 1933.

[2]) P. S. Epstein, Phys. Rev. **23**, 710, 1924.

Wenn nun, wie dies z. B. an Gold- und Silberteilchen der Fall ist[1]), für Pk., deren A gleich sind, ganz verschiedene Ladungen resultieren (4,4 und $2{,}4 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.), so bliebe als die letzte Möglichkeit der Ausdeutung der Resultate im Sinne der Gleichheit aller Ladungen nur die, daß diese Teilchen in Wirklichkeit ganz verschiedene Werte der Konstante A haben, so zwar, daß die Abweichungen in der Dichte die Abweichungen der A kompensieren. Denn das eigentliche Resultat der Messung ist bekanntlich die Größe $A^2\sigma$[2]). Für eine solche Annahme liegt jedoch keinerlei experimentelle Grundlage vor. In diesem Sinne ist auch die Behauptung von W. Gerlach[3]) unverständlich, in der obige Möglichkeit als Tatsache hingestellt wird: „. . . . da mit einer Änderung von σ auch eine Änderung von $f(\lambda/a)$ verbunden ist."

Abschließend läßt sich also sagen, daß ein experimenteller Beweis für die Nichtexistenz von Ladungen kleiner als das Elektron durchaus nicht vorliegt.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS., l. c.
[2]) F. Ehrenhaft u. D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 784, 1920.
[3]) W. Gerlach, Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) XXII [1], 2. Aufl., S. 36.

Nachtrag zu der Arbeit: „Über die Bogenspektra von Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel im Rot und nahen Ultrarot[1])".

Von **Hermann Slevogt** in Bonn.

(Eingegangen am 30. Mai 1933.)

Leider ist mir die interessante Arbeit „Infra-red arc spectra photographed with xenocyanine" der Herren W. F. Meggers und C. C. Kiess[2]) entgangen, in der die Autoren, um die Wirksamkeit eines neuen Sensibilisators zu zeigen, Wellenlängenmessungen auf zwei Dezimalen im Gebiet zwischen 8300 und 11000 Å für die Bogenspektra von Ti, Fe, Co, Ni und Zr mitteilen. Da es den Verfassern gelungen ist, fast alle neuen Linien einzuordnen und so ihren Messungen trotz nicht sehr großer Dispersion einen beträchtlichen Grad von Sicherheit zu verleihen, so sei es gestattet, hierunter diejenigen ihrer Linien zusammenzustellen, die auch in meiner Tabelle enthalten sind. Die dritte Spalte enthält für die Nickellinien die aus der Einordnung Russells errechneten Wellenlängen zum Vergleich[3]).

Meggers u. Kiess neue Arbeit	Bei mir notiert als	λ errechnet
Ni 8606,45	Ni Nr. 159	8606,35
Ni 8637,04	Ni Nr. 160	8637,07
Ni 8702,49	Ni Nr. 161	8702,46
Ni 8770,68	Ni Nr. 162	8770,60
Ni 8809,47	Ni Nr. 163	8809,47
Ni 8862,59	Ni Nr. 164	8862,65
Ni 8877,07	Ni Nr. 165	8877,06
Ni 8965,94	Ni Nr. 166	8965,97
Ni 8968,20	Ni Nr. 167	8968,10
Ti 8569,72	Co Nr. 431	—
Ti 8734,70	Mn Nr. 226	—
Ti 8737,31	Mn Nr. 227	—

[1]) Hermann Slevogt, ZS. f. Phys. **82**, 92—118, 1933.

[2]) W. F. Meggers u. C. C. Kiess, Bur. of Stand. Journ. of Res. **9**, 309—326, 1932 (Septemberheft).

[3]) Zu meiner Entschuldigung darf ich wohl bemerken, daß das Manuskript meiner Arbeit bereits Anfang September 1932 abgeschlossen war und nur aus äußeren Gründen erst später zum Druck gelangt ist, während die zugrunde liegenden Messungen Ende 1931 fertig vorlagen.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über die Streuung kurzwelliger γ-Strahlen.

Von **L. Meitner** und **H. Kösters** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1933.)

Es wird die Streuung der γ-Strahlung von 4,7 X-E. mittlerer Wellenlänge an Fe und Pb unter 90° untersucht. Die Streustrahlung enthält neben der Comptonstrahlung auch einen Anteil Strahlung unveränderter Wellenlänge, der als Kernstreustrahlung gedeutet wird. Aus ihrer Intensität läßt sich die Größe des Kernstreukoeffizienten berechnen. Für Fe ist, wie zu erwarten, kein Photoeffekt nachweisbar.

Die Tatsache, daß der Streukoeffizient kurzwelliger γ-Strahlen für schwerere Elemente größer ist als sich nach der Klein-Nishina-Formel errechnet, wird bekanntlich auf eine Streuwirkung der Atomkerne zurückgeführt. Über die Art dieser Streuwirkung gehen aber sowohl die experimentellen Befunde als die theoretischen Auffassungen weit auseinander. Meitner und Hupfeld[1]) haben unter guten geometrischen Bedingungen die unter 90° an Eisen und Blei gestreute RaC-γ-Strahlung von 6,7 X-E. mittlerer Wellenlänge mit einem Geiger-Müller-Zählrohr untersucht und folgende Resultate erhalten. Bei der Streuung an Fe, dessen Streukoeffizient mit der Formel von Klein und Nishina übereinstimmt, wurde innerhalb der Meßgenauigkeit nur die unter 90° zu erwartende weiche Comptonstrahlung gefunden. Die unter identischen geometrischen Bedingungen an Pb erzeugte Streustrahlung enthielt neben der Comptonstrahlung noch eine viel härtere Komponente, die sich in ihrer Absorbierbarkeit mit der ursprünglichen primären Strahlung als identisch erwies. Meitner und Hupfeld schlossen daraus, daß die Abweichung von der Klein-Nishina-Formel durch eine von den Atomkernen herrührende Streuung bedingt ist, die ohne Wellenlängenänderung nach Art der Rayleighschen Streuung erfolgt.

Zu ganz anderen Ergebnissen sind Gray und Tarrant[2]) gelangt. Sie haben die Streuung der γ-Strahlen von RaC und von ThC″ an verschiedenen leichten und schweren Elementen für mittlere Streuwinkel

[1]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, Naturwissensch. **19**, 775, 1931; ZS. f. Phys. **75**, 705, 1932.

[2]) L. Gray u. G. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 662, 1932.

von 125 und 145° untersucht. Die γ-Strahlen des RaC bzw. ThC'' wurden vor dem Auftreffen auf die streuenden Substanzen nicht gefiltert. Gray und Tarrant kamen zu folgenden Ergebnissen: Die an Blei unter 125 und 145° erzeugte Kernstreustrahlung ist ihrer Zusammensetzung nach die gleiche und auch unabhängig davon, ob als Strahlenquelle RaC oder ThC'' verwendet wird. Sie besteht aus zwei Komponenten, die in Blei Absorptionskoeffizienten von 0,85 bzw. 1,9 cm^{-1} besitzen. In der gleichen Weise wurde die Streuung an Sn, Fe und H_2O untersucht und wieder traten in der Streustrahlung die beiden angegebenen Komponenten auf. Auch die von den Zimmerwänden rückgestreute Strahlung ergab angenähert dieselbe Absorptionskurve. Die Verfasser schlossen hieraus, daß die beiden Komponenten von den Atomkernen der streuenden Substanzen herrühren in der Weise, daß der Atomkern durch Absorption der auffallenden Strahlung zur Emission zweier Eigenfrequenzen angeregt werde. Daß alle Atomkerne dieselben beiden Wellenlängen emittieren, deuten die Verfasser dahin, daß diese Wellenlängen die charakteristischen Strahlen eines allen Atomkernen gemeinsamen Bestandteils, etwa des α-Teilchens seien.

Bei der Wichtigkeit der ganzen Frage schien es uns nicht überflüssig, die von Meitner und Hupfeld mit RaC ausgeführten Streuversuche entsprechend auf die γ-Strahlen von ThC'' auszudehnen. In einer früheren Arbeit war ja gezeigt worden, daß für die Wellenlänge von 4,7 X-E. die[1]) Abweichung von der Klein-Nishina-Formel größer ist und schon bei leichteren Elementen eintritt als für 6,7 X-E. Es war daher zu erwarten, daß — die Richtigkeit unserer Auffassung von der Art der Kernstreuung vorausgesetzt — für die ThC''-γ-Strahlen in der unter 90° auftretenden Streustrahlung die primäre Wellenlänge von 4,7 X-E. mit größerer Intensität vertreten ist und sich schon bei leichteren Elementen bemerkbar macht als es für die RaC-γ-Strahlung der Fall ist. Es sei hier vorwegnehmend gesagt, daß sich diese Erwartung auch bestätigt hat.

Versuchsergebnisse. Die Versuchsanordnung war genau dieselbe wie sie für die Streuungsmessungen mit der mittleren Wellenlänge von 6,7 X-E. verwendet worden war. Als Strahlenquelle dienten 400 mg Mesothor[2]), die maximal 5 Jahre vorher hergestellt und praktisch mit Radiothor im Gleichgewicht waren. Die Strahlen wurden vor Eintritt in den 20 cm langen, $2 \times 1{,}5\ cm^2$ breiten Bleikanal durch 3 cm Pb gefiltert. Sie trafen in 50 cm Entfernung vom Präparat auf den Streustrahler, dessen Querschnitt $3 \times 3\ cm^2$

[1]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931.

[2]) Der Auergesellschaft möchten wir auch an dieser Stelle für die leihweise Überlassung eines Präparats vielmals danken.

etwas größer war als der Querschnitt des γ-Strahlenbündels. Senkrecht zum Strahlengang waren in je 43 cm Entfernung zwei Geiger-Müller-Zählrohre aufgestellt, die über unabhängige Verstärkersysteme mit je einem Telephonzähler verbunden waren. Die Strahlenquelle samt Spalt waren in einen allseits geschlossenen großen Eisenpanzer eingebaut, die Zähler durch dicke Eisenplatten abgedeckt und nur für den Strahleneintritt Raum freigelassen. Der Öffnungswinkel zwischen Streustrahler und Zählrohr ließ nur Strahlen in die Zählrohre, die um $90 \pm 3{,}5^0$ gegen die Primärrichtung gestreut waren. Bei einer primären Wellenlänge von 4,7 X-E. erstreckte sich der Wellenlängenbereich der Comptonstrahlung von $\lambda = 30{,}5$ bis 27,6 X-E.

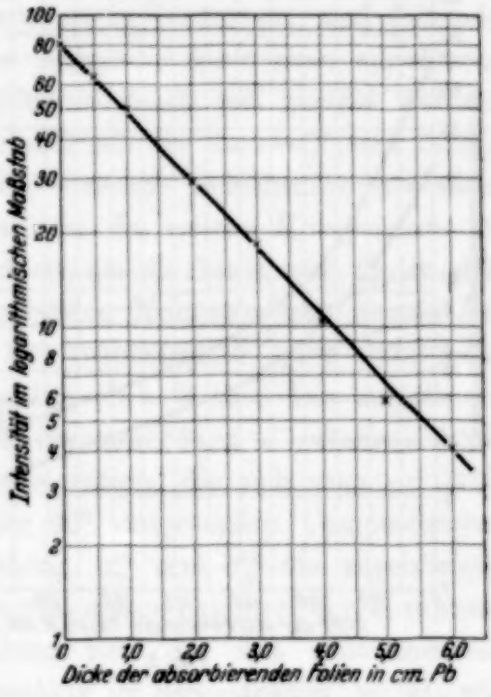


Fig. 1.

Die absorbierenden Bleifolien waren dieselben wie bei den früheren Messungen und wurden in der Mitte zwischen Streustrahler und Zählrohr angeordnet. Als streuende Substanzen dienten wieder Blei und Eisen. Die an ihnen erzeugte Streustrahlung wurde auf ihre Absorbierbarkeit in Blei untersucht. Für jeden Meßpunkt wurden nach Möglichkeit zwei Nulleffektmessungen (unmittelbar vor und nach der Bestimmung des Streueffektes) vorgenommen und der so erhaltene Nulleffekt in Abzug gebracht. Bei der Kurve für die Bleistreuung ist jeder Meßpunkt mindestens 1500, einige mit mehr als 2000 Zählungen belegt. Die Punkte der Eisenkurve, die nur mit *einem* Zählrohr aufgenommen wurden, sind zum Teil nur mit knapp 1000 Zählungen belegt. Wegen der geringen Intensität des Streueffektes bei großen Absorbierdicken gegenüber dem Nulleffekt sind die Meßpunkte gegen Ende der Kurve schon mit einem möglichen Fehler von 10 bis 20% behaftet.

Zunächst wurde geprüft, ob sich bei der Filterung durch 3 cm Pb die γ-Strahlen des (radiumhaltigen) Mesothors neben der des ThC'' noch bemerkbar machen, und zu diesem Zweck wurde ein Zählrohr in etwa 2,5 m Entfernung aufgestellt und mit einem entsprechenden schwachen, durch 3 cm Blei gefilterten Mesothorpräparat eine Absorptionskurve in Blei

aufgenommen. Das Resultat zeigt Fig. 1. Als Abszisse ist die Dicke der absorbierenden Bleifolien, als Ordinate die Intensität (in logarithmischem Maßstab) der hindurchgegangenen Strahlen aufgetragen. Man sieht, daß die Kurve, die bis zu 5% der Anfangsintensität herabreicht, den Absorptionsverlauf einer monochromatischen Strahlung ausweist mit einem Absorptionskoeffizienten $\mu = 0{,}492\ \text{cm}^{-1}$. Ob die Abweichung gegenüber dem für 4,7 X-E. geltenden Wert von $\mu = 0{,}474$ reell ist, ist fraglich. Denn gerade die ersten drei Punkte der Kurve, wo eine weichere Strahlung sich am stärksten verraten sollte, entsprechen $\mu = 0{,}474$. Jedenfalls hat man *praktisch* die Wellenlänge von 4,7 X-E. und die viel langwelligeren Linien des Mesothor 2 machen sich bei der angewendeten Filterung nicht bemerkbar. Nach den Befunden von C. D. Ellis[1]) wird ja auch die Linie von 4,7 X-E. von jedem zerfallenden ThC''-Kern ausgesendet, sie ist also sehr intensiv.

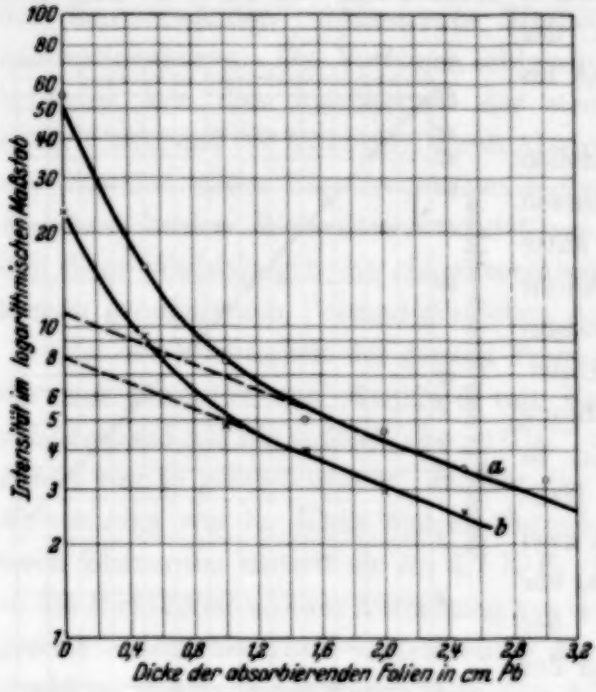


Fig. 2.

Die Fig. 2 gibt die Resultate für die unter 90° an Pb und Fe beobachtete Streustrahlung wieder und zwar Kurve *a* für Fe und Kurve *b* für Pb als Streustrahler. Als Abszisse ist wieder die Dicke der absorbierenden Bleischicht, als Ordinate in logarithmischem Maß die Intensität der nach der Absorption noch vorhandenen Streustrahlung eingezeichnet.

Man sieht, daß die Kurven qualitativ sehr ähnlich sind, sie zeigen den Verlauf einer aus zwei Komponenten bestehenden Strahlung, die weiche Komponente entspricht der Compton-Streustrahlung unter 90°, die harte Komponente weist den für 4,7 X-E. geltenden Absorptionskoeffizienten in Blei $\mu = 0{,}47\ \text{cm}^{-1}$ auf. Der Anteil der harten Komponente ist für die Bleistreuung erheblich größer als für die Eisenstreuung. Diese Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Atomkerne

[1]) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 369, 1933.

Streustrahlung mit unveränderter Wellenlänge erzeugen und daß sich dies besonders bei leichteren Elementen, wo keine merkbaren Photoeffekte vorhanden sind, in der Abweichung von der Klein-Nishina-Formel geltend macht. Für 6,7 X-E. war für Fe die Klein-Nishina-Formel gültig befunden worden und die unter 90^0 an Fe beobachtete Streustrahlung war innerhalb der Meßgenauigkeit monochromatisch entsprechend der Absorbierbarkeit der Comptonstreustrahlung. Für 4,7 X-E. war für Fe die beobachtete Absorption größer als die nach Klein-Nishina berechnete und wie die voranstehende Kurve zeigt, ist hier auch tatsächlich in der Streustrahlung die Primärstrahlung enthalten.

Um die Intensität dieser Kernstreuung zu berechnen, sind folgende Punkte zu berücksichtigen. In erster Näherung kann man annehmen, daß die harte und die weiche Komponente gleich gut gezählt werden, weil die geringere Absorptionswahrscheinlichkeit der kurzwelligeren Strahlung in der Zählerwand durch die größere wirksame Schichtdicke derselben ungefähr kompensiert wird. Dagegen wird die weiche Komponente im Streustrahler selbst viel stärker absorbiert als die harte und die in den Kurven auftretenden Intensitäten der beiden Komponenten müssen auf diese Absorption korrigiert werden. Der Streustrahler hatte einen quadratischen Querschnitt mit der Seitenlänge $a = 3$ cm. Die auffallende Primärstrahlung J_0 und die erzeugte Streustrahlung J erfahren beim Durchlaufen des Streustrahlers eine Absorption, die sich angeben läßt. Bezeichnet J_c die Intensität der unter 90^0 austretenden Comptonstreustrahlung, J_K die der Kernstreustrahlung, σ_c^{90} und σ_K^{90} die zugehörigen Streukoeffizienten, μ_c und μ_p die Absorptionskoeffizienten der Comptonstreustrahlung und der Primärstrahlung bzw. der mit unveränderter Wellenlänge auftretenden Kernstreustrahlung im Streustrahler, so ist, wie man leicht errechnet

$$J_c = \frac{J_0 \sigma_c^{90}}{a^2} \frac{1}{\mu_c} \frac{1}{\mu_p} (1 - e^{-\mu_c a}) (1 - e^{-\mu_p a}), \tag{1}$$

$$J_K = \frac{J_0 \sigma_K^{90}}{a^2} \left(\frac{1}{\mu_p}\right)^2 (1 - e^{-\mu_p a})^2, \tag{2}$$

und daher

$$\frac{J_K}{J_c} = \frac{\sigma_K^{90}}{\sigma_c^{90}} \frac{\mu_c}{\mu_p} \frac{1 - e^{-\mu_p a}}{1 - e^{-\mu_c a}}.$$

Die Größen μ_p und μ_c sind aus früheren und den vorliegenden Messungen für Fe und Pb bekannt. Das Verhältnis J_K/J_c läßt sich aus den Kurven der Fig. 2 ablesen, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß J_K und J_c die

jeweilige Energie bedeutet, der Zähler aber die Zahl der zugehörigen Quanten anzeigt, also z. B. $J_c = h\nu_c \cdot N_c$, wenn N_c die Zahl der Quanten der Comptonstrahlung bedeutet. Der Streukoeffizient σ_c^{90} für Fe und Pb ist durch die Formel von Klein und Nishina gegeben. Daher kann aus dem obigen Ausdruck die Größe σ_K^{90}, d. h. der Kernstreukoeffizient für 90^0 ausgerechnet werden. Macht man die plausible Annahme, daß die Kernstreustrahlung die räumliche Verteilung der Rayleighschen Strahlung hat, so ergibt sich der gesamte Kernstreukoeffizient

$$\sigma_K = 16\frac{\pi}{3}\sigma_K^{90}.$$

Setzt man in die Gleichungen die für Fe gefundenen Werte ein, so ergibt sich

$$(\sigma_K)_{Fe} = 0{,}0278\ \text{cm}^{-1}.$$

In der Arbeit von Meitner und Hupfeld wurde für den gesamten Absorptionskoeffizienten der Wert erhalten

$$\mu_{Fe} = 0{,}294\ \text{cm}^{-1}.$$

Der Streukoeffizient σ_{Fe} ergibt sich nach der Formel von Klein und Nishina zu $\sigma_{Fe} = 0{,}266\ \text{cm}^{-1}$, daher

$$\mu_{Fe} - \sigma_{Fe} = 0{,}028\ \text{cm}^{-1},$$

also in voller Übereinstimmung mit dem gefundenen Kernstreukoeffizienten $(\sigma_K)_{Fe}$. Das besagt, daß, wie zu erwarten, beim Eisen kein merkbarer Photoeffekt vorhanden ist und die Abweichung von der Klein-Nishina-Formel nur durch die Kernstreuung bedingt ist. Daß der berechnete und beobachtete Kernstreukoeffizient sich auf 1% gleich ergeben, ist natürlich Zufall, weil ja die Meßfehler erheblich größer sind. Aus dem Wert $(\sigma_K)_{Fe} = 2{,}8 \cdot 10^{-2}$ pro Kubikzentimeter ergibt sich der Streukoeffizient für 4,7 X-E. pro Atomkern,

$$(\sigma_K^A)_{Fe} = 3{,}37 \cdot 10^{-25},$$

d. h. der Eisenkern streut die Wellenlänge von 4,7 X-E. 2,7mal stärker als ein äußeres Elektron. Führt man dieselbe Rechnung für die Streuung an Pb durch, so ergibt sich

$$(\sigma_K)_{Pb} = 0{,}037\ \text{cm}^{-1}.$$

Aus dem gemessenen $\mu_{Pb} = \sigma_c + \sigma_K + \tau = 0{,}474$, wo τ den Photoabsorptionskoeffizienten bedeutet, ergibt sich $\tau = 0{,}101$, da für σ_c aus der Klein-Nishina-Formel der Wert 0,336 folgt. Auf *ein* Atom umgerechnet, ist

$$(\sigma_K^A)_{Pb} = 10{,}1 \cdot 10^{-25},$$

$$\tau_{Pb}^A = 30{,}5 \cdot 10^{-25}.$$

Dieser Wert ist um 20% höher als er von Sauter[1]) für die Wellenlänge von 4,7 X-E. berechnet wurde und jedenfalls auffallend groß im Vergleich zu dem von Hupfeld und Meitner für 6,7 X-E. gefundenen Wert $\tau = 33 \cdot 10^{-25}$. Vielleicht hängt dies mit dem Umstand zusammen, daß im Photoeffekt die weicheren γ-Linien sich stärker bemerkbar machen als im Comptoneffekt und daher für den Photoeffekt nicht mehr mit einer mittleren Wellenlänge von 4,7 X-E. gerechnet werden darf. Nach der Kurve *b* der Fig. 2 ist jedenfalls nicht anzunehmen, daß der Kernstreueffekt so viel unterschätzt ist, um die überschüssigen 20% des Photoeffektes zu decken. Es liegt also hier eine Unstimmigkeit vor, für die wir keine Erklärung geben können.

Das Verhältnis von $(\sigma_K^A)_{Fe} : (\sigma_K^A)_{Pb} = 10{,}1 \cdot 10^{-25} : 3{,}37 \cdot 10^{-25} = 3 : 1$. Nach Heisenberg[2]) sollte die kohärente Kernstreustrahlung mit dem Quadrat der im Kern vorhandenen Neutronen zunehmen. Das angegebene Verhältnis für Pb und Fe entspricht einem linearen Anstieg.

Vergleicht man die Intensität der Kernstreuung an Pb für 6,7 und 4,7 X-E., so ergibt sich für die kürzere Wellenlänge eine doppelt so große Intensität, während das[2]) $1/\lambda^4$-Gesetz eine viermal so große Intensität verlangen würde. Auch diese Abweichung scheint uns weit jenseits aller Meßfehlermöglichkeiten zu liegen.

Was die eingangs erwähnten Befunde von Gray und Tarrant betrifft, so haben wir diese nicht bestätigen können. Nach Gray und Tarrant sollten für RaC und ThC″ die Streustrahlungskurven für Fe sehr ähnlich sein, bei uns sehen sie absolut verschieden aus. Außerdem dürfte die Primärwellenlänge nicht in der Streustrahlung enthalten sein. In unseren Kurven treten deutlich die jeweiligen Primärwellenlängen auf. Ob daneben noch etwaige schwache weichere Ramanlinien vorhanden sind, können wir nicht entscheiden, dazu müßten unsere Kurven mit viel mehr Punkten belegt sein und auch dann wären Linien, die etwa zwischen die Compton- und Kernstrahlung fallen, kaum mit Sicherheit festzustellen. Wenn die von Gray und Tarrant gefundenen zwei γ-Strahlgruppen durch Ramaneffekte entstehen, so ist es jedenfalls sehr auffallend, daß bei allen von ihnen untersuchten Substanzen die gleichen Linien auftreten. Gray und Tarrant haben deswegen die beiden γ-Linien als Eigenfrequenzen des α-Teilchens gedeutet.

---

[1]) F. Sauter, Ann. d. Phys. (5) **11**, 454, 1931.
[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **78**, 156, 1932; **80**, 587, 1932.

Wo der Grund für die Unterschiede der Ergebnisse der englischen Forscher und der unsrigen zu suchen ist, ist schwer zu entscheiden. Die Versuchsanordnungen sind in beiden Fällen sehr verschieden. Gray und Tarrant haben, um größere Intensitäten und damit größere Meßgenauigkeit zu erzielen, auf Filterung und scharfe Ausblendung der Strahlen verzichtet und mußten infolgedessen eine Reihe rein rechnerisch ermittelter Korrekturen an ihren Messungen vornehmen. Wir haben den umgekehrten Weg eingeschlagen, stark gefiltert und ausgeblendet, wodurch die direkt gemessenen Werte auch die endgültigen Resultate darstellen. Und diese Resultate scheinen nur die von uns gegebene Deutung zuzulassen.

Zusatz bei der Korrektur von M. Delbrück.

Die kürzlich erfolgte Entdeckung, daß positive Elektronen durch γ-Strahlen von ThC'' und noch mehr durch die härtere Be-Strahlung in verschiedenen Elementen mittlerer und hoher Ordnungszahl erzeugt werden, legt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um einen *Photoeffekt* an einem der unendlich vielen Elektronen in Zuständen negativer Energie handelt, die nach Diracs Theorie den ganzen Raum mit unendlicher Dichte erfüllen und die zu einem solchen Absorptionsprozeß vermöge ihrer Wechselwirkung mit dem Kern wohl befähigt wären.

Eine solche Auffassung zwingt dann aber auch zu der Folgerung, daß diese Elektronen negativer Energie γ-Strahlen zu *streuen* vermögen, und zwar *kohärent*, analog dem Phänomen der *unverschobenen* Comptonlinie. Diese Streuung verschwindet mit abnehmender Kernladung, genau wie im Falle der Streuung durch Elektronen positiver Energie. Bei gewöhnlichen Elektronen nimmt dann an Stelle der unverschobenen die verschobene Streustrahlung an Intensität zu. Diese ist bei Elektronen *negativer* Energie dadurch ausgeschlossen, daß *alle* Zustände, in die das freie Elektron gemäß dem Energie- und Impulssatz beim Comptonprozeß übergehen könnte, schon von anderen Elektronen besetzt sind.

Wir schlagen die Hypothese vor, daß die in der vorstehenden Arbeit beschriebene Streustrahlung mit dieser Streustrahlung der Elektronen negativer Energie identisch ist. Nach dieser Auffassung wäre die Kernstreuung also überhaupt nicht eine Funktion der Kernstruktur, sondern ausschließlich eine Funktion der Kernladung und der Frequenz der Primärstrahlung.

Über die bei sehr schnellen Stößen emittierte Strahlung.

Von **W. Heitler** in Göttingen.

(Eingegangen am 4. Juni 1933.)

Es wird die *Bremsstrahlung* bei Stößen einer Partikel, deren Energie groß gegen mc^2 ist, gegen einen Kern mit Hilfe der Diracschen relativistischen Wellengleichung in erster Näherung berechnet. Das Resultat ist, daß die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Lichtquants dann groß ist, wenn Lichtquant und Teilchen nach *vorn* gestreut werden. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß ist im wesentlichen $(e^2/mc^2)^2 \cdot {}^1/_{137}$. Die dadurch verursachte Bremsung ist mit den Messungen der *Höhenstrahlung* verträglich. Es zeigt sich aber, daß andererseits die Anwendung der Theorie auf diese Prozesse schon in einem Gebiet liegt, wo die bekannten Schwierigkeiten der negativen Energiezustände und des Elektronenradius auftreten.

Einleitung. Die Reichweite schneller Partikel beim Durchgang durch Materie ist nach den jetzigen Vorstellungen durch zwei Faktoren bestimmt: Erstens verliert das Teilchen durch *Ionisation* (bzw. Anregung) seine Energie. Dieser Faktor ist z. B. beim Durchgang von α-Teilchen durch Materie fast allein wesentlich. Zweitens wird das Teilchen durch *Streuung* aus seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt (bei β-Teilchen wesentlich).

Bei sehr schnellen Teilchen (Höhenstrahlung) wird die Reichweite aber noch durch einen dritten Faktor vermindert. Bei der Ablenkung auch bei kleinen Winkeln wird eine *Strahlung* emittiert, wodurch das Teilchen Energie verliert. Bei den schnellsten Stößen überwiegt diese Bremsung vermutlich sogar die anderen Faktoren. An sich war diese Strahlung schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen[1]), da sie ja — bei mäßig schnellen Teilchen — nichts weiter als das kontinuierliche Röntgenbremsspektrum darstellt. Als entscheidender Faktor für die Bremsung spielt sie aber erst bei außerordentlich schnellen Teilchen eine Rolle, wie sie z. B. in der Höhenstrahlung vorliegen. Die Arbeiten, die sich mit der Reichweite der Höhenstrahlung beschäftigt haben, haben diesen Faktor bis jetzt (bewußt) außer acht gelassen[2]). Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, diese Lücke auszufüllen.

Die theoretischen Hilfsmittel, die uns gegenwärtig zur Behandlung solcher Probleme zur Verfügung stehen, sind die relativistische Wellen-

---

[1]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **11**, 257, 1931; O. Scherzer, ebenda **13**, 137, 1932; N. F. Mott, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 255, 1931; J. A. Gaunt, Phil. Trans. Roy. Soc. **229**, 163, 1930; Y. Sugiura, Scient. Papers Inst. phys. chem. research Tokio **11**, Nr. 207; **13**, Nr. 234; **17**, Nr. 339.

[2]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430, 1932.

gleichung von Dirac, verbunden mit der Diracschen Theorie der Lichtemission. Wir wissen aber genau, daß diese Theorien nur in beschränktem Umfang vernünftige Resultate liefern, daß sie vielmehr zu zwei sehr charakteristischen Schwierigkeiten führen: Die Wellengleichung führt zu dem Paradoxon der „Zustände mit negativer Energie", wenn das Teilchen gegen rasch ansteigende Potentiale anläuft; die Strahlungstheorie führt in der zweiten Näherung zu einer unendlich großen Selbstenergie des Elektrons (genau so, wie die klassische Elektronentheorie), was seinen Grund darin hat, daß der Elektronenradius noch nicht in die Theorie eingeführt ist. Beide Schwierigkeiten hängen — nach Bohr — zusammen.

Wir werden nun sehen, daß auch unser Problem, die Lichtemission bei extrem schnellen Stößen, zu den Problemen gehört, bei denen die eben genannten Schwierigkeiten eine Rolle spielen. Zwar treten keine handgreiflichen Paradoxa auf. Die Ergebnisse sind mit der Erfahrung (Reichweite der Höhenstrahlung) verträglich. Trotzdem sind wir schon in dem kritischen Gebiet, da wir sehen werden, daß mit der Bremsstrahlung zusammen auch die Wahrscheinlichkeit groß wird, daß das Teilchen nach dem Stoß sich in einem Zustand negativer Energie befindet.

Die Methode zur Bestimmung der Bremsstrahlung schließt sich eng an die Diracsche Behandlung der Lichtemission, Dispersion usw. und an die Bornsche Stoßtheorie an. Wir werden die Übergangswahrscheinlichkeit für folgenden Prozeß ausrechnen: Im Anfangszustand besitze das stoßende Teilchen einen Impuls $\mathfrak{p}_0$ und laufe gegen das Coulombfeld eines als unendlich schwer gedachten Kernes an. Im Endzustand ist das Teilchen abgelenkt und gebremst, es besitze also einen bestimmten anderen Impuls $\mathfrak{p}$; außerdem sei ein Lichtquant von der Größe $h\nu$ in eine bestimmte Richtung emittiert. Die Störung, die diese Übergänge verursacht, besteht aus zwei Teilen: 1. Der Wechselwirkung des Teilchens mit dem Kern. 2. Der Wechselwirkung des Teilchens mit dem Strahlungsfeld.

Die Diracsche Behandlung der quantenmechanischen Übergänge ist eine Näherung, die nur dann gut ist, wenn die Matrixelemente der Störung für die betreffenden Übergänge klein genug sind. Da nun diese Matrixelemente stets mit der Elementarladung e (bzw. e^2) proportional sind, so kann man auch das ganze Verfahren als eine Entwicklung nach e auffassen. Unter diesem Gesichtspunkt erscheinen dann die verschiedenen Prozesse als sukzessive Näherungen. Die Wahrscheinlichkeit der Lichtemission und Absorption ist proportional e^2, weil die Kopplung zwischen Licht und Elektron proportional e ist. Die Dispersion, der Comptoneffekt usw. ist von der nächsten Ordnung, $\sim e^4$. Ebenso ist die Streuung von Partikeln

ein Effekt zweiter Ordnung, da das Matrixelement der Coulombstörung proportional e^2 ist, die Übergangswahrscheinlichkeit also $\sim e^4$. Der von uns studierte Prozeß, Stoß mit Strahlung, ist endlich ein Effekt der dritten Ordnung, d. h. proportional e^6.

§ 1. Bezeichnungen.

$\mathfrak{p}_0$, E_0 Impulsvektor, Energie des ankommenden Teilchens.

$\mathfrak{p}$, E Impulsvektor, Energie des gestreuten Teilchens.

$\mathfrak{k}$, $(\mathfrak{k}_i)$ Impulsvektor des emittierten Lichtquants.

ν, (ν_i) Kreisfrequenz des Lichtquants.

$\Delta = h\nu$, $k = h\nu/c$, $h = 1/2\pi \cdot$ Plancksche Konstante.

$\mathfrak{p}'$ Zwischenimpuls, definiert durch $\mathfrak{p}' = \mathfrak{p} + \mathfrak{k}$.

$\mathfrak{p}''$ Zwischenimpuls, definiert durch $\mathfrak{p}'' = \mathfrak{p}_0 - \mathfrak{k}$.

p_0, p', p'', p Beträge der Impulse.

$\tilde{\mathfrak{p}}'$ Impuls, wenn das Teilchen negative Energie hat.

$\nu_0, \nu', \nu'', \nu_\mathfrak{p}$ Frequenzen, die zu den Impulsen $\mathfrak{p}_0$ usw. gehören. $\nu_0 = \dfrac{E_0}{h}$ usw.

u_0, u', u'', u vierkomponentige Diracsche Amplituden der ebenen Wellen für das Partikel mit dem Impuls $\mathfrak{p}_0 \ldots$ usw. $u^* =$ konjugiert komplex.

$\tilde{u}_0$ usw. Wellenamplituden, wenn das Teilchen in einem Zustand negativer Energie ist.

$\vartheta_0, \vartheta', \vartheta'', \vartheta$ Winkel zwischen der Impulsrichtung $\mathfrak{p}_0, \ldots$ und der Richtung des Lichtquants k.

φ Azimutwinkel zwischen der $(\mathfrak{p}_0 k)$-Ebene und der $(\mathfrak{p}k)$-Ebene.

$\Theta \measuredangle (\mathfrak{p}_0\mathfrak{p}')$, $\Theta' \measuredangle (\mathfrak{p}\mathfrak{p}'')$.

$\mathfrak{A}$ Vektorpotential des Strahlungsfeldes, $\mathfrak{A}_i$ Fourierkomponente von $\mathfrak{A}$.

$\mathfrak{e}_i$ Einheitsvektor in der Richtung von $\mathfrak{A}_i$ (Polarisationsrichtung).

$V = \dfrac{zZe^2}{r}$ Coulombpotential.

ze, Ze Ladung von stoßender Partikel, Kern.

m Masse des stoßenden Teilchens.

$H = -e(\alpha\mathfrak{A})$ Wechselwirkung mit der Strahlung.

1_i, 0 als Indizes von Matrixelementen bedeutet: 1 Lichtquant der Eigenschwingung $\mathfrak{A}_i$ bzw. kein Lichtquant vorhanden.

$\Omega_\mathfrak{k}, \Omega_\mathfrak{p}$ Raumwinkelelemente für Lichtquant und gestreutes Teilchen.

V Volumen eines Würfels, $L = \sqrt[3]{V}$ = mittlerer Abstand zweier Kerne.

§ 2. Ungestörtes System, Störung. 1. Der Zustand der stoßenden Partikel sei allgemein durch die Diracsche Gleichung beschrieben:

$$\frac{E}{c}\psi = (\alpha\,\mathfrak{p})\,\psi + \beta\, m\, c\,\psi, \tag{1}$$

wobei $(\alpha\mathfrak{p})$ das skalare Produkt der dreidimensionalen Vektoren α und $\mathfrak{p}$ bedeutet und α, β die vierreihigen Matrizen:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2}$$

mit dem zweireihigen Matrizenvektor:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{2a}$$

Die Lösung von (1) kann man in der Form schreiben:

$$\psi = c \cdot u \cdot e^{\frac{i(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})}{h}},$$

wo u eine vierkomponentige, vom Ort unabhängige Größe bedeutet und c ein Normierungsfaktor ist. u denken wir uns auf jeden Fall auf 1 normiert:

$$|u_1|^2 + |u_2|^2 + \cdots |u_4|^2 = 1.$$

ψ normieren wir so, daß wir uns einen Kasten von der Kantenlänge L ($L^3 = V$) denken und für ψ Periodizität mit L fordern. Das Integral von $|\psi|^2$ über das Volumen V soll dann gleich 1 sein. Damit wird $c = 1/\sqrt{V}$ und wir haben also:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}}\, u\, e^{\frac{i(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})}{h}}, \tag{3}$$

h ist stets $1/2\pi \cdot$ Plancksche Konstante. Die vier Komponenten von u gehorchen nach (1) und (2) den vier Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{E}{c} - m\,c\right) u_1 &= (p_x + i\,p_y)\,u_4 + p_z\,u_3, \\
\left(\frac{E}{c} - m\,c\right) u_2 &= (p_x - i\,p_y)\,u_3 - p_z\,u_4, \\
\left(\frac{E}{c} + m\,c\right) u_3 &= (p_x + i\,p_y)\,u_2 + p_z\,u_1, \\
\left(\frac{E}{c} + m\,c\right) u_4 &= (p_x - i\,p_y)\,u_1 - p_z\,u_2.
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Damit (4) lösbar ist, muß die relativistische Energie-Impulsbeziehung

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2 = m^2 c^2 + p^2 \tag{5}$$

gelten. Bei gegebener Energie E und gegebenem Impuls $\mathfrak{p}$ hat (4) zwei unabhängige orthogonale Lösungen, die den beiden Spinrichtungen entsprechen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad \uparrow\ u_3 = 0,\quad \frac{u_3}{u_1} = \frac{p_z}{\frac{E}{c} + mc},\quad \frac{u_4}{u_1} = \frac{p_x - i p_y}{\frac{E}{c} + mc},\\ &\text{b)}\quad \downarrow\ u_1 = 0,\quad \frac{u_3}{u_2} = \frac{p_x + i p_y}{\frac{E}{c} + mc},\quad \frac{u_4}{u_2} = -\frac{p_z}{\frac{E}{c} + mc}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Außerdem gibt es noch zwei Lösungen mit dem Impuls $\mathfrak{p}$, aber „*negativer Energie*" $= E$.

Wir werden uns später hauptsächlich mit dem Fall beschäftigen, wo $|E| \gg mc^2$. In diesem Fall kann man mc gegen E/c vernachlässigen, und die beiden Lösungen mit negativer Energie sind:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad \uparrow\ u_3 = 0,\quad \frac{u_1}{u_4} = -\frac{p_x + i p_y}{\frac{|E|}{c}},\quad \frac{u_2}{u_4} = \frac{p_z}{\frac{|E|}{c}},\\ &\text{b)}\quad \downarrow\ u_4 = 0,\quad \frac{u_1}{u_3} = -\frac{p_z}{\frac{|E|}{c}},\quad \frac{u_2}{u_3} = -\frac{p_x - i p_y}{\frac{|E|}{c}}. \end{aligned}\right\} \tag{6'}$$

Beide sind zu (6) orthogonal, wenn man dort ebenfalls mc gegen E/c vernachlässigt.

Wir bezeichnen die Wellenfunktionen, die zu Zuständen negativer Energie gehören, mit $\tilde{u}$ usw.

Ist $E \gg mc^2$, so ist auch die Normierung sehr einfach. Wegen $(E/c)^2 = p^2$, werden die Normierungsfaktoren von (6) und (6') einfach $1/\sqrt{2}$. Denken wir uns irgendein Polarkoordinatensystem mit einer Polarachse und einer Azimutnullebene, und sind die Richtungswinkel des Impulses $\mathfrak{p}$ in diesem Polarkoordinatensystem ϑ und φ, so werden die vierkomponentigen Amplituden nach (6) und (6') einfache Funktionen dieser Winkel:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\begin{array}{l|cccc} & u_1 & u_2 & u_3 & u_4 \\ \hline E_{\text{pos.}}\ \uparrow & 1 & 0 & \cos\vartheta & \sin\vartheta\, e^{-i\varphi} \\ \quad\ \downarrow & 0 & 1 & \sin\vartheta\, e^{i\varphi} & -\cos\vartheta \\ E_{\text{neg.}}\ \uparrow & -\sin\vartheta\, e^{i\varphi} & \cos\vartheta & 0 & 1 \\ \quad\ \downarrow & -\cos\vartheta & -\sin\vartheta\, e^{-i\varphi} & 1 & 0 \end{array}\right. \tag{7}$$

2. Wir denken uns nun eine Partikel mit dem Impuls $\mathfrak{p}_0$ und der Ladung ze auf einen unendlich schweren Kern der Ladung Ze auffallen. Dann besteht die Störung erstens in der Coulombschen Wechselwirkung des Teilchens mit dem Kern:

$$V = \frac{Z z e^2}{r}. \tag{8}$$

Durch die Ablenkung wird das Teilchen aber auch zum Strahlen veranlaßt, was durch einen zweiten Teil der Wechselwirkung beschrieben wird

$$H = -z e (\alpha \mathfrak{A}). \tag{9}$$

$(\alpha \mathfrak{A})$ ist das skalare Produkt von α mit dem Vektorpotential $\mathfrak{A}$.

Die gesamte Störung ist also:

$$W = \frac{Z z e^2}{r} - z e (\alpha \mathfrak{A}). \tag{10}$$

$\mathfrak{A}$ kann als Superposition ebener Wellen $\mathfrak{A}_i = \text{const} \cdot e^{i(\mathfrak{k}_i \mathfrak{r})/h}$ aufgefaßt werden. Dabei ist $|\mathfrak{k}_i| = h \nu_i / c$ der Impuls der Welle. Wir verlangen von diesen Wellen ebenfalls Periodizität mit L, wie bei den Materiewellen. Es ist aber praktischer, $\mathfrak{A}_i$ auf $4\pi c^2$ zu normieren:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \sum_i q^i \mathfrak{A}_i, \\ \mathfrak{A}_i &= \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}}\, \mathfrak{e}_i e^{\frac{i(\mathfrak{k}_i \mathfrak{r})}{h}}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

$\mathfrak{e}_i$ ist der Einheitsvektor ($\perp \mathfrak{k}_i$), der die Polarisation der Welle angibt. Die Amplituden q_i sind die Koordinaten je eines harmonischen Oszillators, der die Energie

$$H_i = \tfrac{1}{2}(q^{i2} + \nu_i^2 q^{i2})$$

zur gesamten Strahlungsenergie

$$\frac{1}{8\pi^2} \int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\, \mathrm{d}\tau = \sum_i H_i$$

[bei der Normierung (11)!] beiträgt. H_i ist gequantelt $H_i = n_i h \nu_i$. Die Matrixelemente von q^i sind:

$$q^i_{n_i, n_i+1} = \sqrt{\frac{h(n_i+1)}{2\nu_i}}, \quad q^i_{n_i, n_i-1} = \sqrt{\frac{h n_i}{2\nu_i}}. \tag{12}$$

Alle anderen Matrixelemente sind Null.

Die Zahl der Zustände des Teilchens mit bestimmter Spinrichtung, bei denen die Flugrichtung in einem Raumwinkelelement Ω_p und der Impulsbetrag zwischen p und $p + \mathrm{d}p$ liegt, ist bekanntlich:

$$\varrho_E \mathrm{d}p = \frac{\Omega_p V p^2 \mathrm{d}p}{(2\pi)^3 h^3}.$$

V ist das Gesamtvolumen eines Kastens, für den ψ normiert ist. Im nichtrelativistischen Fall wird daraus, wenn wir die Frequenz $\nu_p = E/h$ einführen:

$$\text{N. R.} \quad \varrho_E \, \mathrm{d}\nu_p = \frac{\Omega_p V m p}{(2\pi)^3 \hbar^3} \mathrm{d}\nu_p. \tag{13}$$

Im extrem relativistischen Fall, wenn $E \gg mc^2$, ist $E = c \cdot p$ und

$$\text{E. R.} \quad \varrho_E \, \mathrm{d}\nu_p = \frac{\Omega_p V p^2 \, \mathrm{d}\nu_p}{(2\pi)^3 \hbar^3 c}. \tag{13'}$$

Für die Strahlung ist die Zahl der ebenen Wellen mit einem Öffnungswinkel Ω_ν einer bestimmten Polarisation und einer Frequenz zwischen ν und $\nu + \mathrm{d}\nu$

$$\varrho_\nu \, \mathrm{d}\nu = \frac{\Omega_\nu V \nu^2 \, \mathrm{d}\nu}{(2\pi)^3 c^3}. \tag{14}$$

§ 3. Übergangswahrscheinlichkeit. 1. Wir berechnen nun die Übergangswahrscheinlichkeit von dem Anfangszustand, der durch den Impuls $\mathfrak{p}_0$ des stoßenden Teilchens charakterisiert ist, in den Endzustand mit dem Impuls $\mathfrak{p}$ des Teilchens und einem Lichtquant mit dem Impuls $\mathfrak{k}_i$. Dabei ist natürlich später der Energiesatz $E_0 = h\nu_i + E$ zu erfüllen. Einen Zustand, bei dem ein Lichtquant der Sorte i vorhanden ist, bezeichnen wir durch den Index 1_i, während der Index 0 bedeutet: kein Lichtquant vorhanden. Der Anfangszustand hat also die Bezeichnung „$\mathfrak{p}_0, 0$", der Endzustand „$\mathfrak{p}, 1_i$". Die Spinrichtung des Teilchens deuten wir weiter nicht an.

Die Übergangswahrscheinlichkeit wäre nun in der üblichen Weise durch das Matrixelement der Störung gegeben:

$$W_{\mathfrak{p}_0 0, \, \mathfrak{p} 1_i}.$$

Man sieht aber sofort, daß alle diese Matrixelemente Null sind, da die Störung W sich nach (10) additiv aus zwei Teilen zusammensetzt, von denen der erste (Coulombfeld) sicher keine Übergänge der Strahlung, der zweite (Kopplung Teilchen-Strahlung) sicher keine Ablenkung des Teilchens bewirkt.

Dies ist auch durchaus klar. In der halbklassischen Bohr-Kramersschen Theorie des Röntgenbremsspektrums wird die Strahlung ja auch nicht bei einem Übergang von einer geradlinigen Bahn in eine andere geradlinige Bahn emittiert, sondern man betrachtet zuerst die durch das Coulombfeld gestörten Bahnen — die Hyperbelbahnen — und berechnet die Strahlung als Übergänge zwischen zwei Hyperbelbahnen. Analog verfahren auch die wellenmechanischen Arbeiten über das Bremsspektrum (l. c.).

In dem Formalismus der Diracschen Behandlungsweise kann man aber auch Übergänge der gewünschten Art erhalten, wenn man einen *intermediären Zwischenzustand* einführt (ähnlich wie in der Theorie der Dispersion), der nicht direkt beobachtet wird, sondern *strenge* Phasenbeziehungen zum Anfangs- und Endzustand hat, und der nicht dem Energiezusatz genügen muß. Dieser intermediäre Zustand muß so beschaffen sein, daß die Matrixelemente sowohl zum Anfangs- wie zum Endzustand von Null verschieden sind. Ein solcher Zwischenzustand, über den dann ein Übergang in den Endzustand möglich ist, ist der Zustand, bei dem das Teilchen einen Impuls

$$\mathfrak{p}' = \mathfrak{p} + \mathfrak{k}_i \tag{15}$$

besitzt und kein Lichtquant vorhanden ist. $\mathfrak{p}'$ ist der *Gesamtimpuls* des Endzustandes. Natürlich kann er beide Spinrichtungen haben; er kann auch ein Zustand negativer Energie sein.

Außer diesem Zustand, der die Indizes „$\mathfrak{p}'$, 0" hat, gibt es noch einen *zweiten Zwischenzustand*, der den gleichen Zweck erfüllt: Es sei *ein Lichtquant* der Sorte i vorhanden, und das Teilchen besitze einen Impuls $\mathfrak{p}''$, der durch die Gleichung

$$\mathfrak{p}_0 = \mathfrak{k}_i + \mathfrak{p}'' \tag{16}$$

definiert ist. Dieser zweite Zwischenzustand hat also die Indizes „$\mathfrak{p}''$, 1_i". Beim ersten Zwischenzustand ist das Teilchen so abgelenkt, daß sein Impuls $\mathfrak{p}'$ unter *Erhaltung des Impulses* in den Endzustand Lichtquant + gestreutes Teilchen aufspalten kann. Beim zweiten Zwischenzustand spaltet der Anfangsimpuls zuerst in Lichtquant und Teilchen auf (16), während beim Übergang zum Endzustand das Teilchen nur noch von $\mathfrak{p}''$ in seinen endgültigen Impuls $\mathfrak{p}$ abgelenkt wird. Man sieht leicht ein, daß dies alle Zwischenzustände sind.

2. Wir bilden nun die Matrixelemente der Störung

$$W = V + H, \quad V = \frac{z Z e^2}{r}, \quad H = -z e (\alpha \mathfrak{A})$$

für die Übergänge vom Anfangszustand zu den beiden intermediären Zuständen und zum Endzustand. Für den Übergang vom Anfangszustand $\mathfrak{p}_0$, 0 zum ersten intermediären Zustand $\mathfrak{p}'$, 0 liefert nur die Störung V (Coulombfeld) einen Beitrag zum Matrixelement, da ja dabei der Zustand der Strahlung sich nicht ändert und alle Matrixelemente $q_{n\,n}$ der Strahlungsoszillatoren Null sind. Es ist also

$$W_{\mathfrak{p}'0,\,\mathfrak{p}_0 0} = V_{\mathfrak{p}',\,\mathfrak{p}_0}. \tag{17a}$$

Entsprechend ist für den zweiten intermediären Zustand

$$W_{\mathfrak{p}\,1_i,\,\mathfrak{p}''\,1_i} = V_{\mathfrak{p},\,\mathfrak{p}''}. \tag{17b}$$

Andererseits gibt V keinen Beitrag zum Matrixelement, wenn der Zustand der Strahlung sich *ändert*. Die Matrixelemente von H sind, wie wir gleich sehen werden, gerade dann von Null verschieden, wenn der Impulssatz gewahrt ist. Es ist also:

$$\left.\begin{aligned} W_{\mathfrak{p}\,1_i,\,\mathfrak{p}'\,0} &= H_{\mathfrak{p}\,1_i,\,\mathfrak{p}'\,0}, \\ W_{\mathfrak{p}''\,1_i,\,\mathfrak{p}_0\,0} &= H_{\mathfrak{p}''\,1_i,\,\mathfrak{p}_0\,0}. \end{aligned}\right\} \tag{17c}$$

Nach (8), (11) und (12) ist

$$H_{\mathfrak{p}\,1_i,\,\mathfrak{p}'\,0} = -ze\sqrt{\frac{h}{2\nu_i}}\,(u\,(\alpha\,\mathfrak{e}_i)\,u'^{*})\sqrt{\frac{4\pi c^2}{V^3}}\int e^{\frac{i(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})}{h}+\frac{i(\mathfrak{k}_i\,\mathfrak{r})}{h}-\frac{i(\mathfrak{p}'\,\mathfrak{r})}{h}}\,d\tau.$$

Dieses Integral ist nur von Null verschieden, wenn der Impulssatz

$$\mathfrak{p}' = \mathfrak{k}_i + \mathfrak{p}$$

gilt. Dann ist aber einfach:

$$H_{\mathfrak{p}'\,0,\,\mathfrak{p}\,1_i} = -ze\sqrt{\frac{hc^2\,2\pi}{\nu_i V}}\,(u'\,(\alpha\,\mathfrak{e})\,u^{*}), \tag{18}$$

und entsprechend

$$H_{\mathfrak{p}_0\,0,\,\mathfrak{p}''\,1_i} = -ze\sqrt{\frac{hc^2\,2\pi}{\nu_i V}}\,(u_0\,(\alpha\,\mathfrak{e})\,u''^{*}). \tag{19}$$

Für u' und u'' sind der Reihe nach alle vier Zustände mit positiver und negativer Energie und beiden Spinrichtungen einzusetzen.

Die Matrixelemente (17a) des Coulombfeldes sind leicht auszurechnen. Es ist

$$V_{\mathfrak{p}'\,\mathfrak{p}_0} = (u'\,u_0^{*})\,\frac{z\,Z\,e^2}{V}\int\frac{1}{r}\,e^{\frac{i(\mathfrak{p}'-\mathfrak{p}_0)\,\mathfrak{r}}{h}}\,d\tau.$$

Das Integral divergiert an sich für große r. Man erhält aber leicht einen endlichen Wert, wenn man zuerst eine konvergenzerzeugende Abschirmung $e^{-\alpha r}$ der Kernladung einführt und dann $\alpha \to 0$ gehen läßt. Es wird dann:

$$V_{\mathfrak{p}'\,\mathfrak{p}_0} = (u'\,u_0^{*})\,\frac{z\,Z\,e^2}{V}\cdot\frac{4\pi h^2}{|\mathfrak{p}_0-\mathfrak{p}'|^2} \tag{20}$$

und

$$V_{\mathfrak{p}\,\mathfrak{p}''} = (u\,u''^{*})\,\frac{z\,Z\,e^2}{V}\cdot\frac{4\pi h^2}{|\mathfrak{p}-\mathfrak{p}''|^2}. \tag{21}$$

Dabei ist aber per definitionem:

$$\mathfrak{p}-\mathfrak{p}'' = \mathfrak{p}-\mathfrak{p}_0+k_i = \mathfrak{p}'-\mathfrak{p}_0.$$

Die Nenner in (20) und (21) sind also identisch. $V_{\mathfrak{p}'\,\mathfrak{p}_0}$ und $V_{\mathfrak{p}\,\mathfrak{p}''}$ unterscheiden sich nur durch den Faktor $(u_0 u'^{*})$ bzw. $(u\,u''^{*})$.

3. Um die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangszustand in den Eudznstand zu berechnen, schreiben wir nach Dirac die Gleichungen

für die Änderung der Wahrscheinlichkeitsamplituden für jeden Zustand auf. Zunächst für den Endzustand.

$$-ih\dot{b}_{\mathfrak{p}1_i} = \sum W_{\mathfrak{p}1_i,\mathfrak{p}'0} e^{i(\nu_p+\nu_i-\nu')t} b_{\mathfrak{p}'0} + \sum W_{\mathfrak{p}1_i,\mathfrak{p}''1_i} e^{i(\nu_p-\nu'')t} b_{\mathfrak{p}''1_i}.$$

Die Σ ist dabei über die beiden Spinrichtungen und über die Zustände mit positiver und negativer Energie zu erstrecken. $h\nu_p$, $h\nu'$ usw. sind die Energien, die zu den Teilchenimpulsen $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{p}'$ gehören. Diese Frequenzen ν_p, ν' sind natürlich bei den Zuständen negativer Energie mit entgegengesetztem Vorzeichen einzusetzen.

Trennen wir die Zustände negativer Energie ab, so wird bei Berücksichtigung von (17):

$$\left.\begin{aligned} -ih\dot{b}_{\mathfrak{p}1_i} = {} & \sum H_{\mathfrak{p}1_i,\mathfrak{p}'0} e^{i(\nu_p+\nu_i-\nu')t} b_{\mathfrak{p}'0} \\ & + \sum V_{\mathfrak{p}\mathfrak{p}''} e^{i(\nu_p-\nu'')t} b_{\mathfrak{p}''1_i} \\ & + \sum H_{\mathfrak{p}1_i,\tilde{\mathfrak{p}}'0} e^{i(\nu_p+\nu_i+\nu')t} b_{\tilde{\mathfrak{p}}'0} \\ & + \sum V_{\mathfrak{p}\tilde{\mathfrak{p}}''} e^{i(\nu_p+\nu'')t} b_{\tilde{\mathfrak{p}}''1_i}. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Hier bedeutet $h\nu'$, $h\nu''$ stets den Absolutwert der Energie. Σ bedeutet nur noch die Summe über beide Spine.

Die Änderung der Wahrscheinlichkeitsamplitude eines intermediären Zustandes ist [nach (17)]

$$-ih\dot{b}_{\mathfrak{p}'0} = V_{\mathfrak{p}',\mathfrak{p}_0} e^{i(\nu'-\nu_0)t} \cdot b^{(f)}_{\mathfrak{p}_0 0} + \text{Glieder mit anderen } b \quad (23)$$

für den Zustand positiver Energie, und

$$-ih\dot{\tilde{b}}_{\mathfrak{p}'0} = V_{\tilde{\mathfrak{p}}',\mathfrak{p}_0} e^{-i(\nu'+\nu_0)t} b^{(f)}_{\mathfrak{p}_0 0} + \cdots$$

für den Zustand negativer Energie. Für den anderen intermediären Zustand wird:

$$\left.\begin{aligned} -ih\dot{b}_{\mathfrak{p}''1_i} &= H_{\mathfrak{p}''1_i,\mathfrak{p}_0 0} e^{i(\nu''+\nu_i-\nu_0)t} b^{(f)}_{\mathfrak{p}_0 0} + \cdots \\ -ih\dot{b}_{\tilde{\mathfrak{p}}''1_i} &= H_{\tilde{\mathfrak{p}}''1_i,\mathfrak{p}_0 0} e^{i(-\nu''+\nu_i-\nu_0)t} b^{(f)}_{\mathfrak{p}_0 0} + \cdots. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Zur Zeit $t = 0$ sei nur der Anfangszustand angeregt, d. h.

$$b_{\mathfrak{p}_0 0} = 1 \text{ und alle anderen } b = 0.$$

Wir integrieren dann (23) in der üblichen Weise, indem wir für kleine Zeiten in den Amplituden b die Zeit $t = 0$ einsetzen.

Man erhält dann (abgesehen von Integrationskonstanten)

$$\left.\begin{aligned} b^{(t)}_{\mathfrak{p}'0} &= V_{\mathfrak{p}'\mathfrak{p}_0}\frac{e^{i(\nu'-\nu_0)t}}{h(\nu'-\nu_0)},\\ b^{(t)}_{\tilde{\mathfrak{p}}'0} &= -V_{\tilde{\mathfrak{p}}'\mathfrak{p}_0}\frac{e^{-i(\nu'+\nu_0)t}}{h(\nu'+\nu_0)},\\ b_{\mathfrak{p}''1_i} &= H_{\mathfrak{p}''1_i,\mathfrak{p}_00}\frac{e^{i(\nu''+\nu_i-\nu_0)t}}{h(\nu_i+\nu''-\nu_0)},\\ b_{\tilde{\mathfrak{p}}''1_i} &= H_{\tilde{\mathfrak{p}}''1_i,\mathfrak{p}_00}\frac{e^{i(\nu_i-\nu''-\nu_0)t}}{h(\nu_i-\nu''-\nu_0)}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Setzen wir dies in (22) ein, so erhalten wir als Lösung für die Amplitude des Endzustandes (mit der richtigen Anfangsbedingung):

$$b^{(t)}_{\mathfrak{p}1_i} = \left\{\frac{\sum H_{\mathfrak{p}1_i,\mathfrak{p}'0}V_{\mathfrak{p}'\mathfrak{p}_0}}{h(\nu'-\nu_0)} - \frac{\sum H_{\mathfrak{p}1_i,\tilde{\mathfrak{p}}'0}V_{\tilde{\mathfrak{p}}'\mathfrak{p}_0}}{h(\nu'+\nu_0)} + \frac{\sum V_{\mathfrak{p}\mathfrak{p}''}H_{\mathfrak{p}''1_i,\mathfrak{p}_00}}{h(\nu''+\nu_i-\nu_0)} + \frac{\sum V_{\mathfrak{p}\tilde{\mathfrak{p}}''}H_{\tilde{\mathfrak{p}}''1_i,\mathfrak{p}_00}}{h(\nu_i-\nu''-\nu_0)}\right\} \cdot \frac{e^{i(\nu_p+\nu_i-\nu_0)t}-1}{h(\nu_p+\nu_i-\nu_0)}. \tag{25}$$

Die Summen Σ bedeuten immer Summation über beide Spinrichtungen des Zwischenzustandes.

Die Glieder mit den anderen Perioden können weggelassen werden, da sie nicht dem Energiesatz ($\nu_p+\nu_i=\nu_0$) genügen. Bilden wir das Quadrat von (26), so erhalten wir die *Wahrscheinlichkeit* für den Endzustand nach einer Zeit t.

Wir wollen diese Wahrscheinlichkeit sogleich über eine Reihe von Endzuständen summieren, nämlich über alle Zustände, bei denen das Teilchen in ein Raumwinkelelement Ω_p und mit einer Energie zwischen E und $E+\mathrm{d}E$ fliegt.

Wir multiplizieren daher $|b|^2$ mit der Zahl dieser Zustände $\varrho_E\,\mathrm{d}E$ (13) und integrieren über ein sehr kleines Intervall $\mathrm{d}E$. Nun ist:

$$\int\left|\frac{e^{i(\nu_p+\nu_i-\nu_0)t}-1}{h(\nu_p+\nu_i-\nu_0)}\right|^2 f(\nu_p)\,\mathrm{d}\nu_p$$

$$= \frac{2}{h^2}\int\frac{1-\cos(\nu_p+\nu_i-\nu_0)t}{(\nu_p+\nu_i-\nu_0)^2}f(\nu_p)\,\mathrm{d}\nu_p = \frac{2\pi}{h^2}t\cdot f(\nu_0-\nu_i), \tag{26}$$

wenn $f(\nu_p)$ eine langsam veränderliche Funktion von ν_p ist. In dieser Gleichung (27) drückt sich der Energiesatz aus:

$$\nu_i+\nu_p=\nu_0.$$

Berücksichtigen wir (26), so wird schließlich die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $w = |b|^2/t$:

$$w = \frac{2\pi}{h^4}\varrho_E \left| \frac{\sum H_{\mathfrak{p}\,1_i,\,\mathfrak{p}'\,0} V_{\mathfrak{p}'\,\mathfrak{p}_0}}{\nu' - \nu_0} - \frac{\sum H_{\mathfrak{p}\,1_i,\,\tilde{\mathfrak{p}}'\,0} V_{\tilde{\mathfrak{p}}'\,\mathfrak{p}_0}}{\nu' + \nu_0} + \frac{\sum V_{\mathfrak{p}\,\mathfrak{p}''} H_{\mathfrak{p}''\,1_i,\,\mathfrak{p}_0\,0}}{\nu_i + \nu'' - \nu_0} + \frac{\sum V_{\mathfrak{p}\,\tilde{\mathfrak{p}}''} H_{\mathfrak{p}''\,1_i,\,\mathfrak{p}_0\,0}}{\nu_i - \nu'' + \nu_0} \right|^2. \tag{27}$$

4. Wir setzen nun die Werte der Matrixelemente (18) bis (21) ein. Dabei wollen wir auch noch gleich über alle Lichtquantenzustände summieren, bei denen das Lichtquant in ein Raumwinkelelement Ω_ν fliegt und in einem Frequenzintervall $\mathrm{d}\,\nu$ liegt. Wenn wir dann noch w durch

$$i_0 = \frac{v_0}{V} \backsim \frac{c}{V} \text{ (wenn } E_0 \gg m c^2),$$

d. h. durch den einfallenden Teilchenstrom dividieren, erhalten wir eine Größe von der Dimension einer Fläche, den *Wirkungsquerschnitt* $\mathrm{d}\,\Phi$. Dieser ist also für den extrem relativistischen Fall [für ϱ_E ist (13′) zu setzen]:

$$\mathrm{d}\,\Phi = \frac{z^4 Z^2}{137\pi^3} \frac{e^4 E^2 \Omega_\nu \Omega_p \nu\,\mathrm{d}\,\nu}{c^4 |\mathfrak{p}_0 - \mathfrak{p}'|^4} \left| \frac{\sum (u\,\alpha_\varrho\,u'^*)\,(u'\,u_0^*)}{\nu' - \nu_0} + \frac{\sum (u\,u''^*)\,(u''\,\alpha_\varrho\,u_0^*)}{\nu_i + \nu'' - \nu_0} - \frac{\sum (u\,\alpha_\varrho\,\tilde{u}'^*)\,(\tilde{u}'\,u_0^*)}{\nu' + \nu_0} + \frac{\sum (u\,\tilde{u}''^*)\,(\tilde{u}''\,\alpha_\varrho\,u_0^*)}{\nu_i - \nu'' - \nu_0} \right|^2 \tag{28}$$

$\left(\frac{e^2}{h c} = \frac{1}{137}\right)$. Hierin ist stets der Energiesatz zu erfüllen.

Für langsame Elektronen ist nach (13) statt E^2/c^4 einfach $m p/c$ zu setzen; ferner sind die Glieder mit negativer Energie fortzulassen. Die beiden übrigbleibenden Ausdrücke werden einfach:

$$\left.\begin{aligned} (u\,\alpha_\varrho\,u'^*)\,(u'\,u_0^*) &= \frac{p}{m c}\sin\vartheta, \\ (u\,u''^*)\,(u''\,\alpha_\varrho\,u_0^*) &= \frac{p}{m c}\sin\vartheta_0\cos\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

(28) stellt dann eine Näherungsformel für das kontinuierliche Röntgenspektrum dar. Wir verzichten aber hier darauf, diesen Fall zu diskutieren, und kehren wieder zu dem extrem relativistischen Fall $E_0 \gg m c^2$ zurück.

§ 4. Winkelabhängigkeit. 1. Formel (28) gibt den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Streuung des Teilchens in eine bestimmte Richtung $\mathfrak{p}$ und Emission eines Lichtquants $h\nu$ in eine andere Richtung $\mathfrak{k}$. Die wesentliche Größenordnung von $\mathrm{d}\Phi$ läßt sich schon an (28) erkennen. Die noch unbestimmten Größen $(u\,\alpha_\varrho\,u'^*)$ usw. sind reine Funktionen der verschiedenen Streuwinkel. Bevor wir aber die durch (28) gegebene Bremsung untersuchen, wollen wir erst die Winkelabhängigkeit untersuchen.

Wir führen folgendes Koordinatensystem ein: Als z-Achse die Richtung des Lichtquants $\mathfrak{k}_i$, und als x—z-Ebene die Ebene $\mathfrak{k}_i$, $\mathfrak{p}$ von Lichtquant und gestreutem Teilchen. In der x—z-Ebene liegt dann auch der intermediäre Impuls $\mathfrak{p}' = \mathfrak{k}_i + \mathfrak{p}$. Das Primärteilchen hat einen Impuls $\mathfrak{p}_0$, der in einer anderen Ebene liegen kann. Die $\mathfrak{k}_i$, $\mathfrak{p}_0$-Ebene schließe mit der x—z-Ebene den Azimutwinkel φ ein. In der gleichen Ebene liegt auch der intermediäre Impuls $\mathfrak{p}'' = \mathfrak{p}_0 - \mathfrak{k}_i$. Wir führen ferner die Winkel ein:

$$\begin{aligned} \sphericalangle\, \mathfrak{p}_0 \mathfrak{k}_i &= \vartheta_0 & \sphericalangle\, \mathfrak{p}' \mathfrak{k}_i &= \vartheta' \\ \sphericalangle\, \mathfrak{k}_i \mathfrak{p} &= \vartheta & \sphericalangle\, \mathfrak{p}'' \mathfrak{k}_i &= \vartheta'' \\ \sphericalangle\, \mathfrak{p}', \mathfrak{p}_0 &= \Theta & \sphericalangle\, \mathfrak{p}\mathfrak{p}'' &= \Theta' \end{aligned}$$

Die vier Diracschen Amplituden u sind für den Fall $E \gg mc^2$, auf den wir uns von jetzt beschränken, durch (7) gegeben. Dabei ist für ϑ einzusetzen bei:

u_0	ϑ_0
u'	ϑ'
u''	ϑ''
u	ϑ

Bei u' und u ist der Faktor $e^{i\varphi}$ wegzulassen, weil wir ja die $\mathfrak{p}'\mathfrak{k}_i$-Ebene als Nullebene gewählt haben. Wir wollen zunächst annehmen, daß das emittierte Licht in der x—z-Ebene (Ebene der Flugrichtung von gestreutem Teilchen und des Lichtquants) polarisiert sei. Dann ist $(\alpha \mathfrak{e}) = \alpha_x$ und z. B.

$$(u\, \alpha_x\, u'^*) = u_1\, u_4'^* + u_2\, u_3'^* + u_3\, u_2'^* + u_4\, u_1'^*.$$

Wir geben dann sogleich die in (28) vorkommende Größe $\Sigma\, (u \alpha_x u'^*)\, (u' u_0^*)$ summiert über beide Spinrichtungen des Zwischenzustandes u' an. Es ist, wenn u, u_0 gleiche bzw. entgegengesetzte Spinrichtung haben:

$$\left.\begin{aligned} &\sum (u\, \alpha_x\, u'^*)\, (u'\, u_0^*) \\ &\text{für } \uparrow\ \uparrow \quad = \frac{1}{2} \sin \frac{\vartheta + \vartheta'}{2} \left[\cos \frac{\vartheta - \vartheta'}{2} + \cos \frac{\vartheta + \vartheta'}{2} \cos \vartheta_0 \right. \\ &\qquad\qquad \left. + \sin \frac{\vartheta + \vartheta'}{2} \sin \vartheta_0\, e^{i\varphi} \right], \\ &\text{für } \downarrow\ \uparrow \quad = \frac{1}{2} \sin \frac{\vartheta + \vartheta'}{2} \left[-\sin \frac{\vartheta - \vartheta'}{2} - \sin \frac{\vartheta + \vartheta'}{2} \cos \vartheta_0 \right. \\ &\qquad\qquad \left. + \cos \frac{\vartheta + \vartheta'}{2} \sin \vartheta_0\, e^{-i\varphi} \right]. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Analoge Ausdrücke lassen sich auch sofort für die anderen Glieder (negative Energie und zweiter Zwischenzustand) angeben. Ferner ist:

$$\left.\begin{aligned} (\mathfrak{p}_0 - \mathfrak{p}')^2 &= p_0^2 + p'^2 - 2\, p_0 p' \cos \Theta, \\ \cos \Theta &= \cos \vartheta' \cos \vartheta_0 + \sin \vartheta' \sin \vartheta_0 \cos \varphi. \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Natürlich sind die eingeführten Winkel nicht alle unabhängig. Unabhängig sind bei gegebener Länge von k_i, p und p_0 nur drei Winkel, etwa ϑ, ϑ_0 und φ. Durch sie ist ja die Lage aller Vektoren bestimmt. Auch p' und p'' hängen natürlich von diesen Winkeln ab:

$$\left.\begin{aligned} p'^2 &= k^2 + p^2 + 2kp\cos\vartheta \\ p''^2 &= p_0^2 + k^2 - 2p_0 k\cos\vartheta_0 \\ p'\sin\vartheta' &= p\sin\vartheta \\ p''\sin\vartheta'' &= p_0\sin\vartheta_0 \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Dementsprechend ist auch $\nu' \sim cp'/h$ und $\nu'' = cp''/h$ als Funktion der Winkel zu betrachten.

Die Ausdrücke (30) sind also Funktionen der Winkel, und wie man sieht, ist z. B. das erste Glied von (30) im sin des Streuwinkels ϑ vom ersten Grad. Dies wird sogleich wichtig werden.

2. Der Wirkungsquerschnitt (28) hat nämlich ein ganz *ausgesprochenes Maximum*, wenn $\mathfrak{p}' \sim \mathfrak{p}_0$. Dies ist nun bei unseren hohen Geschwindigkeiten der Fall, wenn alle *Streuwinkel sehr klein* sind. Ist z. B. $\Theta = 0$, so wird $\mathfrak{p}' \parallel \mathfrak{p}_0$ und, ist außerdem $\vartheta = 0$, so ist $|p'| \equiv |k_i + \mathfrak{p}| = |k_i| + |\mathfrak{p}|$. Nach dem Energiesatz ist aber $k_i + E/c = E_0/c$, und da bei unseren extrem hohen Geschwindigkeiten ($E_0 \gg mc^2$) $E/c \backsimeq p$, $E_0/c \backsimeq p_0$ ist, so ist auch $|p'| \backsimeq p_0$. In diesem Falle ist natürlich auch $\nu' \backsimeq \nu_0$. Der Nenner von (28) wird also von sechster Ordnung 0, der Zähler aber, wie wir eben gesehen haben, nur von zweiter [Quadrat von (30)]. Der Wirkungsquerschnitt würde also bei kleinen Streuwinkeln unweigerlich divergieren, wenn nicht die *kleinen Abweichungen* von der Relation

$$p = E/c \tag{33}$$

das exakte Nullwerden des Nenners verhüten würden. Jedenfalls hat aber die Streuwahrscheinlichkeit bei *kleinen Winkeln* ϑ, Θ, d. h. wenn *Lichtquant* und *Teilchen nach vorn gestreut* werden, ein *steiles Maximum*, das um so steiler wird, je näher die *Impuls-Energiebeziehung* (33) gilt, je ähnlicher das Elektron in dieser Hinsicht einem Lichtquant wird. Und das ist um so mehr der Fall, je *größer die Geschwindigkeit des Teilchens* wird. Bei *langsamen* Teilchen dagegen ist stets $\mathfrak{p}' \backsimeq \mathfrak{p}$, $\nu' - \nu_0 = \nu_i$, eine *Divergenz* dieser Art tritt *nicht* ein.

Für die weitere Untersuchung der Bremsung werden wir uns auf die kleinen Streuwinkel beschränken können. Insbesondere dürfen wir dann zunächst die Glieder mit negativer Zwischenenergie weglassen, weil deren

Nenner (z. B. $\nu' + \nu_0$) niemals klein wird. Wir geben noch den fertigen Ausdruck für $\mathrm{d}\Phi$ (bei *Weglassung* der Glieder mit *negativer Energie*) summiert über beide Spinrichtungen des Endzustandes an:

$$\mathrm{d}\Phi = \frac{z^4 Z^2}{137\,\pi^2}\,\frac{e^4\,p^2\,\Omega,\Omega_p\;\nu\,\mathrm{d}\,\nu}{c^2\,|\mathfrak{p}_0 - \mathfrak{p}'|^4}\left\{\frac{\sin^2\frac{\vartheta+\vartheta'}{2}\cos^2\frac{\Theta}{2}}{(\nu'-\nu_0)^2} + \frac{\left(\cos^2\varphi\sin^2\frac{\vartheta_0+\vartheta''}{2} + \sin^2\varphi\sin^2\frac{\vartheta^0-\vartheta''}{2}\right)\cos^2\frac{\Theta'}{2}}{(\nu+\nu''-\nu_0)^2}\right.$$

$$+\frac{1}{2}\,\frac{\sin^2\frac{\vartheta+\vartheta'}{2}\,(1-\cos\vartheta_0\cos\vartheta'') - \sin\frac{\vartheta+\vartheta'}{2}\sin\frac{\vartheta-\vartheta'}{2}\,(\cos\vartheta''-\cos\vartheta_0) + \sin^2\frac{\vartheta+\vartheta'}{2}\sin\vartheta_0\sin\vartheta''\cos 2\varphi}{(\nu'-\nu_0)\,(\nu+\nu''-\nu_0)}$$

$$\left.+\frac{\sin\frac{\vartheta_0+\vartheta''}{2}\sin\frac{\vartheta+\vartheta'}{2}\left(\cos\frac{\vartheta_0+\vartheta''}{2}\cos\frac{\vartheta+\vartheta'}{2} + \cos\frac{\vartheta_0-\vartheta''}{2}\cos\frac{\vartheta-\vartheta'}{2}\right)\cos\varphi}{(\nu'-\nu_0)\,(\nu+\nu''-\nu_0)}\right\} \tag{34}$$

$\Theta' = \measuredangle(\mathfrak{p}\,\mathfrak{p}'')$, $\Theta = \measuredangle(\mathfrak{p}_0\,\mathfrak{p}')$. Das gilt für Licht, das in der k-p-Ebene polarisiert ist. Ein analoger Ausdruck läßt sich auch für die Polarisation in der y-Richtung angeben. Man erhält dann für die Gesamtstrahlung an Stelle der geschweiften Klammer (34):

$$\left\{\;\right\} = \frac{(1-\cos\vartheta\cos\vartheta')\cos^2\frac{\Theta}{2}}{(\nu'-\nu_0)^2} + \frac{(1-\cos\vartheta_0\cos\vartheta'')\cos^2\frac{\Theta'}{2}}{(\nu+\nu''-\nu_0)^2}$$

$$+\frac{1}{2}\,\frac{(1-\cos\vartheta\cos\vartheta')(1-\cos\vartheta_0\cos\vartheta'') + (\cos\vartheta-\cos\vartheta')(\cos\vartheta''-\cos\vartheta_0) + \sin\vartheta\sin\vartheta'\sin\vartheta_0\sin\vartheta''\cos 2\varphi}{(\nu'-\nu_0)\,(\nu+\nu''-\nu_0)}$$

$$+\frac{\sin\vartheta_0\sin\vartheta'(1+\cos\vartheta\cos\vartheta'') + \sin\vartheta\sin\vartheta''(1+\cos\vartheta_0\cos\vartheta')}{(\nu'-\nu_0)\,(\nu+\nu''-\nu_0)}\cos\varphi. \tag{34'}$$

§ 5. Bremsung. 1. Um die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Emission eines bestimmten Lichtquants auszurechnen, müssen wir den Wirkungsquerschnitt (34), (34′) über alle Streuwinkel integrieren. Wie wir schon gesehen haben, sind für dieses Integral nur die kleinen Streuwinkel wesentlich. Da uns nur die Größenordnung von Φ interessiert, beschränken wir uns auf die Teile des Integrals, die den größten Beitrag geben. Das sind Glieder, die eine möglichst hohe Potenz von $p' - p_0$ im Nenner haben.

Betrachten wir zuerst das erste Glied von (34). Wir führen am besten jetzt als Polarachse die $\mathfrak{p}'$-Achse ein und integrieren zuerst über den Winkel von $\mathfrak{p}_0$ und $\mathfrak{p}'$, d. h. über Θ (und das dazugehörige Azimut φ'). Man erhält, wenn wir nur die Glieder mitnehmen, die bei kleinem Winkel ϑ (d. h. wenn $p' \sim p_0$) groß werden:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \frac{\sin\Theta\,\mathrm{d}\Theta\cos^2\frac{\Theta}{2}\,\mathrm{d}\varphi'}{|\mathfrak{p}_0-\mathfrak{p}'|^4} = \frac{\pi}{p_0 p'}\frac{1}{(p_0-p')^2}. \tag{35}$$

Für die zweite Integration über den Winkel zwischen gestreutem Teilchen und Lichtquant vereinfachen wir noch die Rechnung etwas, indem wir den Fall betrachten, daß ein *sehr großes Lichtquant* ausgesandt wird. Es sei etwa $k \gg p$, das Lichtquant enthalte also den größten Teil der Primärenergie. Dabei sei aber noch immer die Restenergie des Teilchens $E = cp \gg mc^2$. Dann ist $\vartheta' \ll \vartheta$, also $\vartheta' + \vartheta \backsim \vartheta$.

Wir führen praktischerweise p' selbst als Integrationsvariable ein. Nach (32) ist

$$p'\,\mathrm{d}p' = k p \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta$$

$$\sin^2\frac{\vartheta'+\vartheta}{2} \backsim \sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{1-\cos\vartheta}{2} = \frac{(p+k)^2-p'^2}{4pk}.$$

Da $\nu' - \nu_0 = \frac{c}{h}(p' - p_0)$ ist, so bleibt schließlich folgendes Integral:

$$J = \int_{p-k}^{p+k} \frac{\mathrm{d}p'\,[(p+k)^2 - p'^2]}{(p'-p_0)^4}. \tag{36}$$

Der Wirkungsquerschnitt ist dann (die Integration über das Azimut ergibt 2π)

$$\Phi = \frac{z^4 Z^2}{2\cdot 137}\,\frac{e^4 h^2 \nu\,\mathrm{d}\nu}{p_0 k^2 c^4}\cdot J.$$

In (36) spielt nur die Umgebung der Stelle $p' \backsim p_0$ eine Rolle. An sich ist in unserer Näherung $p + k \backsim p_0$ und das Integral würde an der oberen Grenze unendlich werden. Zur Vermeidung dieser Divergenz muß man also beachten, daß selbst bei großen Geschwindigkeiten niemals exakt

$$\frac{E}{c} = p$$

ist, sondern daß das Massenglied mc^2 eine kleine Abweichung von dieser Relation, die nur für Lichtquanten exakt gilt, bedingt. Es ist nämlich

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2 = p^2 + m^2 c^2$$

und in unserer Näherung, wenn wir nach m^2c^2 entwickeln,

$$\frac{E}{c} = p + \frac{1}{2}\frac{m^2 c^2}{p}.$$

Ebenso

$$\frac{E_0}{c} = p_0 + \frac{1}{2}\frac{m^2 c^2}{p_0}.$$

Der Energiesatz lautet exakt:

$$E + ck = E_0.$$

Man erhält also

$$p_0 - (k + p) = \frac{m^2 c^2 k}{2 p p_0}. \tag{37}$$

Setzt man dies für die obere Grenze in (36) ein, so wird (bis auf kleine Größen)

$$J = \frac{4 p_0^3 p^2}{m^4 c^4 k^2}.$$

Der Wirkungsquerschnitt für die Emission eines Lichtquants von der Größe

$$\Delta = h\nu \quad \left(k = \frac{\Delta}{c}\right)$$

wäre dann:

$$\frac{2 z^4 Z^2}{137}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\left(\frac{E_0}{mc^2}\right)^2 \frac{E^2 \mathrm{d}\Delta}{\Delta^3}. \tag{38}$$

Hiernach würde Φ *quadratisch* mit der *Energie der stoßenden Partikel*, für *sehr schnelle* Teilchen also über alle Grenzen ansteigen.

Es zeigt sich aber jetzt, daß die übrigen Glieder von (34) bzw. (34'), die wir ja noch nicht berechnet haben, in der eben betrachteten Größenordnung das Glied (38) genau *kompensieren*. Und zwar ist es das letzte cos φ proportionale Glied, welches den negativen Beitrag gibt (nebenbei bemerkt ist diese Kompensation exakt, nicht nur für große Lichtquanten).

2. Um den Wirkungsquerschnitt wirklich zu berechnen, ist es also nötig, zur nächsten Größenordnung überzugehen. Es werden dies dann Glieder sein, die im Nenner einen Faktor $p' - p_0$ *weniger* enthalten als (36). Dadurch wird Φ in Wirklichkeit um eine Größenordnung $(p_0/mc)^2$ kleiner als (38). Ohne die langwierigen Rechnungen auszuführen, können wir somit sofort den Wert des Wirkungsquerschnitts angeben[1]):

$$\Phi = \frac{z^4 Z^2}{137}\left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^2 \cdot f\left(\frac{\Delta}{E_0}\right)\frac{\mathrm{d}\,\Delta}{E_0}. \tag{39}$$

Dabei wird $f(\Delta/E_0)$ irgendeine Funktion sein, die die Abhängigkeit von Φ von der Frequenz des Lichtes angibt. Ihr Integral über alle Frequenzen ist wohl von der Größenordnung 1.

Aus (39) folgt sofort eine obere *Grenze* für die Reichweite schneller Teilchen, die *unabhängig* von ihrer Geschwindigkeit ist. Für Elektronen wird diese Reichweite z. B.

$$R \sim 10 \text{ bis } 100 \text{ km in Luft von 1 Atm.}$$

Dieses Ergebnis ist mit den Messungen der Höhenstrahlung noch durchaus im Einklang. Für *Protonen wäre die Reichweite rund* 10^6 *mal größer.*

§ 6. Gültigkeitsgrenzen der Theorie. 1. Zum Schluß wollen wir noch einige Worte darüber sagen, wieweit die hier skizzierte Theorie Vertrauen verdient. Dies ist in der Tat fraglich, obwohl ja keine Diskrepanzen mit der Erfahrung auftreten.

---

[1]) Es wäre möglich, daß bei der Entwicklung der Amplituden U (6) nach mc/p, die ja in der nächsten Näherung auch notwendig ist, noch Glieder auftreten, die (39) um einen Faktor p_0/mc vergrößern. Soweit ich sehen konnte, heben sich auch diese Glieder weg. Die genaueren Rechnungen sind sehr langwierig, sie mögen eventuell einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Man kann nämlich sehr leicht sehen, daß gerade bei dem Prozeß, den wir betrachtet haben, das Elektron nach dem Stoß mit Leichtigkeit in einem Zustand *negativer Energie* sein kann. Um die Wahrscheinlichkeit hierfür zu berechnen, ist nur nötig, z. B. in der Formel (28) für den Wirkungsquerschnitt überall statt der Wellenfunktion u die Funktion $\tilde{u}$ zu setzen und das Vorzeichen von E umzukehren. Es ist dann $E = -|p|$ zu setzen. Das erste Glied in (28) erhält einen kleinen Nenner dann, wenn die Richtungen von gestreutem Elektron und Lichtquant *entgegengesetzt* sind ($\vartheta = \pi$). Dann wird $p' = k - p = k + E/c = E_0/c$ und also $v' - v_0$ (ebenso $|\mathfrak{p}_0 - \mathfrak{p}'|$) sehr klein. Ferner ist $(\tilde{u}\alpha_\varrho u'^*)(u' u_0^*)$ ebenfalls eine harmlose Funktion der Winkel, die das Nullwerden des Nenners nicht kompensieren kann, und man sieht, daß $\tilde{\Phi}$, der Wirkungsquerschnitt für den Fall, daß das Elektron schließlich in einem Zustand negativer Energie bleibt, genau so groß ist wie Φ, der Wirkungsquerschnitt für unseren Prozeß. Dieses zeigt, daß wir uns nicht mehr mit Sicherheit *innerhalb* des *Gültigkeitsbereiches* der Theorie befinden. (Wenn man nicht die Zustände negativer Energie mit den gerade bei den Stoßprozessen der Höhenstrahlen auftretenden „positiven Elektronen" in Zusammenhang bringen will, was bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse noch in keiner Weise gerechtfertigt ist.)

An sich beweist zwar das bloße Auftreten der Zustände negativer Energie noch nicht unbedingt, daß die Resultate der Theorie bei den „vernünftigen" Prozessen falsch sind. Es gibt ja auch andere Fälle, z. B. die gewöhnliche Lichtemission, wo die Theorie richtige Resultate, die auch mit der Erfahrung übereinstimmen, neben völlig unsinnigen (z. B. Übergang in Zustand negativer Energie unter Aussendung eines Lichtquants $h\nu \leqq 2 \cdot mc^2$) liefert. Trotzdem wollen wir die Wurzel der Schwierigkeit noch etwas genauer zu erfassen suchen.

2. Zunächst ist es sonderbar, daß die Zustände negativer Energie überhaupt auftreten. Die Voraussetzungen des Kleinschen Paradoxons scheinen hier ja gar nicht vorzuliegen. Der Übergang in die Zustände negativer Energie tritt nämlich dann ein, wenn das Potential auf der Wegstrecke h/mc um mindestens mc^2 ansteigt. Im Coulombfeld ist das aber nicht der Fall, ausgenommen in einer engen Umgebung des Kerns mit dem Radius e^2/mc^2. Diese engste Umgebung des Kerns verursacht aber keineswegs die Schwierigkeit. Wir können nämlich leicht ausrechnen, wie man das Coulombpotential abändern muß, damit z. B. die Divergenz des Wirkungsquerschnitts bei kleinen Streuwinkeln und damit die Über-

gangswahrscheinlichkeit in die Zustände negativer Energie verschwindet. Zu diesem Zweck schneiden wir von dem Coulombpotential eine Kugel um den Kern herum vom Radius ϱ ab und setzen im Innern der Kugel das Potential Null. Statt (26) erhält man dann für das Matrixelement

$$V_{\mathfrak{p}'\mathfrak{p}_0} = \cdots \frac{\cos|\mathfrak{p}_0 - \mathfrak{p}'|\frac{\varrho}{h}}{|\mathfrak{p}_0 - \mathfrak{p}'|^2}.$$

Damit der Nenner $|\mathfrak{p}_0 - \mathfrak{p}'|^2$ durch den cos im Zähler in dem gefährlichen Gebiet (kleine Winkel) unschädlich gemacht wird, muß man den cos $\backsim 0$ setzen. Da für kleine Winkel

$$p_0 - p' \backsim \frac{m^2 c^3 k}{2 p_0 p} \backsim \frac{m^2 c^3}{p_0},$$

so muß ϱ von der Größenordnung

$$\varrho \backsim \frac{h}{mc} \frac{p_0}{mc} \tag{40}$$

gewählt werden. Dann verschwinden die Übergänge in die Zustände negativer Energie (daneben auch unsere Bremsstrahlung). Dieses ϱ ist aber um Größenordnungen größer, als der Elektronenradius e^2/mc^2. Also tritt die Schwierigkeit auch bei Stößen auf, die in einem so großen Abstand verlaufen, bei dem das Coulombpotential die Voraussetzungen des Kleinschen Paradoxons nicht erfüllt. Das Coulombfeld kann also überhaupt nicht im Sinne des Kleinschen Paradoxons für die Schwierigkeit verantwortlich gemacht werden[1]).

Der Grund für diese muß also in der *Kopplung des Elektrons mit der Strahlung* liegen. Man versteht dies, wenn man unser Problem vom Standpunkt der *klassischen* (d. h. nicht quantenmechanischen) Theorie aus betrachtet:

3[2]). Zu diesem Zweck ist es aber einfacher, das ganze System einer Lorentztransformation zu unterwerfen, die das *Elektron* vor dem Stoß zur

---

[1]) Dies ist im Einklang mit der relativistischen Stoßtheorie von C. Möller, Ann. d. Phys. **14**, 531, 1932, wo auch keine Schwierigkeiten auftreten.

[2]) Diese Überlegungen stammen von E. Teller, dem ich für seine Mitteilung von Herzen danke.

Ruhe bringt. Wir wollen dieses Lorentzsystem das „Ruhsystem" nennen, im Gegensatz zum „*Kernsystem*", welches das ursprüngliche System sei, in dem der Kern ruht. Größen, die sich auf das Ruhsystem beziehen, sind mit einem Strich bezeichnet.

Die folgenden Rechnungen sind nur der Größenordnung nach richtig, konstante Zahlenfaktoren sind weggelassen.

An einem ruhenden Elektron fliege also ein schwerer Kern in der z-Richtung etwa im Abstand r mit fast Lichtgeschwindigkeit vorbei. Die elektrische Feldstärke, die auf das Elektron senkrecht zur Flugrichtung wirkt, ist

$$\mathfrak{E}_y' = \frac{e^2}{r^2}\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Das Elektron erfährt also eine *seitliche* Beschleunigung von der Größe

$$b' = \frac{e^2}{m r^2}\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{41}$$

Die Geschwindigkeit des vorbeifliegenden Kerns ist natürlich genau so groß wie die des Elektrons im Kernsystem, es ist daher

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{p_0}{m c}. \tag{42}$$

In der Flugrichtung sind alle Längen verkürzt. Die Ausdehnung des Coulombpotentials in der z-Richtung ist im Kernsystem im Abstand r größenordnungsmäßig $= r$, im Ruhsystem $r\sqrt{1-\beta^2}$. Die Vorbeifliegezeit des Kerns ist also

$$\tau' = \frac{r}{c}\sqrt{1-\beta^2}. \tag{43}$$

Bevor wir über die klassische Theorie Aussagen machen, wollen wir festellen, bis zu welchen Abständen sie überhaupt anwendbar ist. Die klassische Theorie der Ausstrahlung versagt, wenn die Frequenz des ausgestrahlten Lichtes (mal h) in die Größenordnung der kinetischen Energie des Elektrons kommt, oder im Ruhsystem ausgedrückt, wenn

$$\nu' \backsim \frac{m c^2}{h}. \tag{44}$$

Die Hauptfrequenz, die in der Fourierzerlegung des vorbeifliegenden Potentials vorkommt, ist nach (43)

$$\nu' = \frac{1}{\tau'}.$$

Für die Gültigkeit der klassischen Theorie ist also notwendig, daß

$$\frac{c}{r}\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} < \frac{m c^3}{h} \quad \text{oder} \quad r > \frac{h}{m c}\frac{p_0}{m c}. \tag{45}$$

Dies ist gerade der Radius (40), bei dem unsere Schwierigkeit (negative Energiezustände) verschwindet. Außerdem stammen die Hauptbeiträge für die Bremsstrahlung aus diesem Gebiet. Wir sehen also, daß die klassische Theorie gerade in dem interessanten Gebiet nicht mehr gültig ist. Trotzdem dürfte wohl die folgende Bemerkung ihre Bedeutung behalten:

Während des Prozesses erhält das Elektron eine seitliche Beschleunigung, die dazu führt, daß das Elektron sich seitlich *verschiebt*. Die Verrückung, die das Elektron in der Zeitdauer des Prozesses erfährt, ist

$$s' = b'\tau'^2 = \frac{e^2}{m c^2}\sqrt{1-\beta^2} = \left(\frac{e^2}{m c^2}\right)\cdot\frac{m c}{p_0}. \tag{46}$$

Diese Verrückung hängt also nicht vom Abstand ab. Sie ist aber stets *kleiner* als der *Elektronenradius* e^2/mc^2. Soeben haben wir nun gesehen, daß die Frequenz des ausgesandten Lichtes nach (44) von der Größenordnung mc^2/h wird, wenn der Stoßparameter r kleiner als der kritische Radius (45) wird, d. h. wenn wir uns in dem gefährlichen Gebiet befinden. Dann kommen wir aber zu folgendem Resultat:

Bei einer *Verrückung, die klein ist gegenüber dem klassischen Elektronenradius* e^2/mc^2, wird ein Lichtquant ausgesandt, dessen *Energie von der Größenordnung der Ruhenergie des Elektrons ist*, oder im Kernsystem ausgedrückt: dessen Energie von der Größenordnung der Primärenergie des Elektrons ist. Wenn dem aber so ist, so ist die *Rückkopplung* der Strahlung mit dem Elektron *sehr groß*. Zwar ist die erste Näherung dieser Rückkopplung die gewöhnliche Strahlungsdämpfung, die ja in vernünftiger Weise in der klassischen Theorie und in der Quantentheorie behandelt ist. Diese erste Näherung genügt aber nicht in unserem Fall, wo die Rückkopplung *groß* ist. Eine exakte Theorie der Rückkopplung läßt sich aber nur geben, wenn der *Elektronenradius* in sinngemäßer Weise in die

Theorie eingeführt ist. Dies ist aber das Hauptproblem der gegenwärtigen Physik. Wir sehen also: Gerade in dem Gebiet, in dem unsere Schwierigkeit auftritt (negative Energiezustände) und in dem auch der Hauptbeitrag zur Bremsstrahlung geliefert wird, darf der Elektronenradius nicht vernachlässigt werden. Ob dagegen die Resultate unserer Theorie für die normalen Übergänge richtig sind, kann nur ein genauerer Vergleich mit der Erfahrung lehren; dazu reichen aber gegenwärtig die Messungen noch nicht aus.

Meinem Freunde E. Teller danke ich für zahlreiche Diskussionen.

Zur Theorie der anomalen magnetischen und thermoelektrischen Effekte in Metallen.

Von **D. Blochinzev** in Moskau und **L. Nordheim** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1933.)

Die Theorie der thermoelektrischen und der galvanomagnetischen Effekte in Metallen läßt sich unter allgemeineren Voraussetzungen über die Eigenwertverteilung der Elektronenzustände rechnungsmäßig durchführen, als sie bisher gegeben wurde. Es ist nicht nötig anzunehmen, daß die Energie dieselbe formale Abhängigkeit von den Wellenzahlen besitzt wie bei freien Elektronen, sondern es genügt, daß das ganze Eigenwertspektrum in Teilzonen zerfällt, und in der Umgebung der Nullpunktsenergie die Energie eine von Zone zu Zone verschiedene quadratische Funktion der Wellenzahlen ist, die nicht kugelsymmetrisch zu sein braucht. Für zweiwertige Metalle dürfte diese Voraussetzung annähernd erfüllt sein. Es wird für sie die Theorie des Thomsoneffektes, Halleffektes und der Widerstandsänderung im Magnetfeld durchgeführt, sowie auch eine Abschätzung der Eigenwertverteilung nach dem Störungsverfahren von Peierls. Es treten dabei auch allgemeinere Gesichtspunkte zutage, die wenigstens qualitativ einen Überblick über das Auftreten anomaler Effekte gestatten. Ein zahlenmäßiger Vergleich an Spezialfällen zeigt, daß auch größenordnungsmäßig die fraglichen Effekte erklärt werden können.

Einleitung. In der Theorie der Metalle ließ sich das Auftreten gewisser anomaler Effekte (anomaler Halleffekt, verkehrtes Vorzeichen des Thomsoneffektes, Größe der Widerstandsänderung im Magnetfeld) nicht erklären, solange man mit der Vorstellung freier Elektronen arbeitete. Mit Hilfe der wellenmechanischen Verfeinerungen gelang es Peierls[1]), ein prinzipielles Verständnis dieser Erscheinungen durch Berücksichtigung der Besonderheiten der Eigenwertverteilung im periodischen Feld zu erreichen. Die bisherige Behandlung[2]) war jedoch nur sehr qualitativer Art. Es erschien daher wünschenswert, diese Fragen an einem Modell genauer zu studieren, das wirklich vorkommenden Verhältnissen möglichst weitgehend entspricht, um damit eine bessere Übersicht über die Bedingungen des Auftretens dieser Effekte zu erhalten.

Um die vorliegenden Schwierigkeiten und unseren Versuch zu ihrer Überwindung verständlich zu machen, ist es notwendig, zunächst das allgemeine Bild (das in dieser Form zuerst von Bloch entwickelt wurde)

---

[1]) Vgl. z. B. seinen zusammenfassenden Bericht: Die Elektronentheorie der Metalle, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **11**, 264, 1932.

[2]) Für die Formulierung der Resultate der bisherigen Theorie vgl. man durchweg die Darstellung des zweiten Verfassers in Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys. 11. Aufl., Bd. IV, 4, Kap. 6 bis 9. Braunschweig 1933.

noch einmal kurz anzudeuten. In einem periodischen Kristallfeld ist ein Quantenzustand eines Leitungselektrons festgelegt durch die Angabe des Wellenzahlvektors $\mathfrak{k}$ (Komponenten k_x, k_y, k_z). Das Verhalten der Elektronen gegenüber äußeren Kraftfeldern und ebenso natürlich ihre Statistik wird bestimmt durch die Eigenwertverteilung, d. h. die Energie als Funktion der Wellenzahlen.

Diese zeigt nun eine besondere „Zonenstruktur", die sich am einfachsten bei stark gebundenen Elektronen verstehen läßt. Dort entsteht eine Zone (oder Band) aus jedem Niveau der isolierten Atome. Für lockerer gebundene Elektronen können sich auch (und das ist für die Metalle zu erwarten) die Zonen, die aus verschiedenen Elektronenniveaus entstehen, überlappen, wie wir weiter unten genauer beschreiben werden. In der Nähe des Randes einer Zone verhalten sich die Elektronen anomal und zeigen eine negative „scheinbare Masse", d. h. der Strom nimmt ab bei Vergrößerung der Wellenzahl (Annäherung an eine stehende Welle). Für das Verhalten des Kristalls ist es nun wesentlich, wie die Fermische Nullpunktsenergie zu dieser Zoneneinteilung gelagert ist. Liegt sie nämlich dicht bei dem oberen Rand einer Zone, so genügt es, die freien Plätze, die „Löcher" der Verteilung, zu betrachten. Löcher in einem Bereich negativer Masse wirken nun gerade so wie positive Elektronen, d. h. Teilchen mit einem umgekehrten Vorzeichen der Ladung. Geben infolge der speziell vorliegenden Verhältnisse gerade diese Löcher einen wesentlichen Beitrag zur Leitfähigkeit, so kann sich das Vorzeichen derjenigen Effekte, die linear mit der Elektronenladung gehen, umdrehen. Dies ist die Erklärung des anomalen Halleffektes. Da der Thomsoneffekt ebenfalls linear mit dem Strom geht, läßt sich ein der elementaren Theorie entgegengesetztes Vorzeichen (wir sprechen dann auch von einem „anomalen" Thomsoneffekt) auch auf diese Weise verstehen. Hierauf scheint bisher noch nicht hingewiesen worden zu sein. Es sei aber schon hier bemerkt, daß anomaler Thomson- bzw. Halleffekt keineswegs gleichzeitig auftreten müssen, wie es auch der Erfahrung nicht entspräche. In allen praktisch realisierten Fällen wird ein Teil der leitenden Elektronen sich in normalen Zuständen, ein anderer in anomalen Zuständen befinden, so daß eine teilweise Kompensation stattfindet, die für Thomson- und Halleffekt nicht parallel geht.

Durch diese Zoneneinteilung, besonders bei Überlappung, wird aber auch bewirkt, daß die Eigenwertverteilung als Funktion der Wellenzahl keineswegs mehr kugelsymmetrisch bleibt, wie es für freie Elektronen der Fall wäre, auch nicht in einem kubischen Kristall. Durch diese Abweichung von der Kugelsymmetrie ergibt sich nach Peierls nun eine Erklärung der

richtigen Größe der magnetischen Widerstandsänderung, indem sie schon ein Effekt „nullter Näherung" wird, d. h. auch bei Rechnen mit einer Kastenverteilung (d. h. Temperatur = 0) nicht mehr verschwindet, wie es nach der Theorie von Sommerfeld und Frank[1]) für freie Elektronen der Fall wäre.

Durch diese Abweichung von der Kugelsymmetrie, die, wie gesagt, notwendig zur Erklärung der hier interessierenden Erscheinungen ist, wird aber die Berechnung des elektrischen Stromes sehr erschwert. Eine explizite Lösung der Fundamentalgleichung für die Elektronenverteilung erscheint allgemein kaum mehr möglich. Sie gelingt jedoch noch unter den folgenden spezialisierteren Voraussetzungen.

I. Die Eigenwertverteilung. Sie lasse sich in einem kritischen Bereich (nämlich für die Energiewerte in der Nähe der Fermischen Nullpunktsenergie) als eine quadratische Form der Wellenzahlen darstellen. Es ist dabei zulässig, daß dies ganze Gebiet in verschiedene Teilbereiche zerfällt, in denen jeweils die quadratischen Formen verschieden sein können (Zerlegung in Teilzonen). Für die thermoelektrischen Effekte allein wäre diese Voraussetzung nicht einmal nötig, sondern man könnte für sie eine ganz beliebige Eigenwertverteilung zugrunde legen. Dagegen ist sie für die magnetischen Effekte erforderlich.

II. Das Streugesetz. Wir nehmen erstens an, daß bei den Streuprozessen der Elektronen (die für den Widerstand verantwortlich sind) die Energieübertragung vernachlässigt werden darf. Dies ist bekanntlich stets erlaubt für Temperaturen, die gut oberhalb der Debyetemperatur des betreffenden Materials liegen. Zweitens existiere eine freie Weglänge, die nur von der Energie der Elektronen und nicht von der Richtung ihrer Bewegung abhängig sei. (Es wäre noch zulässig, anzunehmen, daß sie in den verschiedenen Teilzonen auch verschiedene Werte besäße). Dies ist z. B. gewährleistet, wenn die Streuwahrscheinlichkeit überhaupt unabhängig vom Streuwinkel ist, wie es z. B. nach der klassischen Theorie bei Reflexion an starren Kugeln herauskommt und auch bei der Blochschen Berechnungsweise der Streuung stark gebundener Elektronen.

Man kann also die Anisotropie der Eigenwertverteilung berücksichtigen, wenn man von einer etwaigen Anisotropie der Streuung absieht. Da für

---

[1]) A. Sommerfeld u. N. H. Frank, Rev. Mod. Phys. **3**, 1, 1931. Der anschauliche Grund für das Verschwinden der nullten Näherung der Widerstandsänderung liegt darin, daß die Verteilungsfunktion für die Elektronen durch ein Magnetfeld nicht beeinflußt wird, falls nur Elektronen einer einzigen Geschwindigkeit an den Leitvorgängen mitwirken.

die besprochenen Effekte gerade die erstere die wesentliche ist, und die genaue Form des Streugesetzes für allgemeine Resultate gewöhnlich keine Rolle spielt, erscheint dies durchaus berechtigt. Besonders dürfte dies bei kubischen Kristallen erlaubt sein, die ja in rein elektrischer Hinsicht isotrop sind. Wir wollen uns deshalb auch auf diesen Fall beschränken.

Es zeigt sich nun, daß die Voraussetzung über die Natur der Eigenwertverteilung ziemlich gut erfüllt sein wird bei den Metallen mit zwei Valenzelektronen pro Atom, die deshalb eher einer genaueren Behandlung zugänglich sind als die einwertigen. Wir werden also die Theorie hautpsächlich für diesen Fall durchführen. Dabei ergeben sich jedoch auch einige allgemeinere Gesichtspunkte.

Die Einteilung der Arbeit ist die folgende. Im § 1 wird zunächst die Form der Eigenwertverteilung qualitativ diskutiert. § 2 enthält die Aufstellung und Auflösung der Funktionalgleichung für die Elektronenverteilung. Zu ihrer Auswertung sind dann gewisse Integrale zu berechnen, die eine Verallgemeinerung der bekannten Sommerfeldschen Integrale über die Fermiverteilung darstellen (§ 3). In § 4 werden die theoretischen Formeln für die anomalen Effekte abgeleitet. § 5 enthält als Beispiel eine Abschätzung der Eigenwertsverteilung nach dem Störungsverfahren von Peierls. In § 6 geben wir dann eine Diskussion unserer Resultate sowie einen zahlenmäßigen Vergleich mit der Erfahrung, soweit er möglich ist.

§ 1. Qualitatives über die Eigenwertverteilung.

Der allgemeine Charakter der Eigenwertverteilung läßt sich schon aus qualitativen Überlegungen erschließen. Für freie Elektronen, d. h. den Grenzfall eines ebenen Feldes, hat man bekanntlich einfach

$$E = \frac{h^2}{2mK^2}\,\mathfrak{k}^2, \tag{1,00}$$

wo die Komponenten $k_{x,y,z}$ von $\mathfrak{k}$ die Wellenzahlen auf der Kantenlänge K des Kristalls angeben. (h = Plancksche Konstante, m = Elektronenmasse.) Bei Vorhandensein eines periodischen Feldes wird nun die Verteilung (1, 00) verzerrt. Stellen wir die Energie als Funktion im $\mathfrak{k}$-Raum dar[1]), so treten Anomalien auf, derart, daß in der Umgebung der Ebenen

$$(\mathfrak{k}\,\mathfrak{n}) + n^2\,\frac{G}{2} = 0, \quad (n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \tag{1,01}$$

[1]) Als ausführliche Darstellung sei verwiesen auf L. Brillouin, Die Quantenstatistik. Berlin 1931. Kap. 8.

(n_x, n_y, n_z beliebige ganze Zahlen) die Energiefläche (1, 00) stark verzerrt wird. Bei Annäherung von innen an eine solche Fläche wird dabei die Energie unter den (1, 00) entsprechenden Wert herabgedrückt, bei Annäherung von außen hingegen gehoben. Über die funktionale Form der Abhängigkeit der Energie von den Wellenzahlen läßt sich folgendes sagen. Sie ist jedenfalls eine gerade Funktion. In der Umgebung der Unstetigkeitskanten verschwindet die Normalkomponente des zugehörigen Stroms. Es läßt sich dort also stets eine Entwicklung nach dem normalen Abstand in Wellenzahlen von der Fläche angeben, die mit einem quadratischen Glied beginnt. Dieser Term hat nach innen zu ein negatives Vorzeichen (anomales Verhalten), nach außen zu ein positives. In Fig. 1 ist der Fall

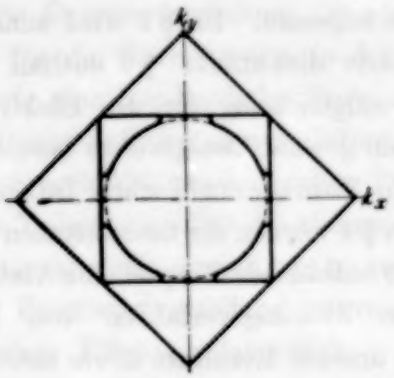


Fig. 1a.
Fläche der Nullpunktsenergie für ein einwertiges Metall.

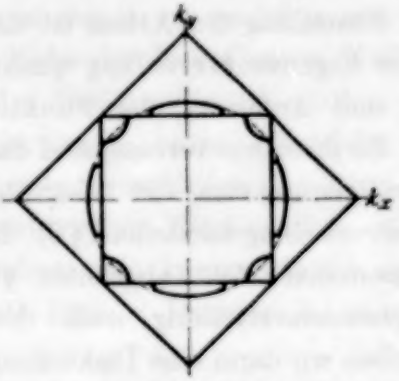


Fig. 1b.
Fläche der Nullpunktsenergie für ein zweiwertiges Metall.

eines ebenen Gitters skizziert, der für die Anschauung genügt. Es sind dort die ersten Unstetigkeitskanten eingezeichnet, ferner die Flächen, die der Nullpunktsenergie E_0 entsprechen für verschiedene Fälle.

Der innerste Kubus [begrenzt von den Flächen (1, 01) mit $n_x = \pm 1$, $n_y = n_z = 0$ usw.] enthält gerade $N = G^3$ Translationszustände, also $2N$ Plätze (Gewicht 2 wegen des Spins). Haben wir ein Metall mit einem Leitungselektron pro Atom, so würde die ungestörte Energiefläche $E = E_0$ nach (1, 00) gerade noch ganz innerhalb des innersten Kubus liegen (Radius $r = (\pi/3)^{1/3} G/2$), siehe die gestrichelte Kurve in Fig. 1a. Sie kommt aber sehr in die Nähe der Grenzflächen, und sieht deshalb wahrscheinlich so aus, wie die ausgezogene Linie in Fig. 1a. Die so entstehende komplizierte Fläche läßt sich nun nicht mehr durch eine einfache quadratische Funktion in ihrem ganzen Bereich darstellen.

Für Metalle mit zwei Leitungselektronen pro Atom liegen die Verhältnisse jedoch günstiger. Hier stehen gerade $2N$ Elektronen zur Verfügung, die gerade in dem innersten Kubus Platz hätten. Wäre der Energie-

sprung an den Grenzflächen so groß, daß er die Energiedifferenz nach (1, 00) zwischen dem Eckpunkt ($k^2 = (G/2)^2 \cdot 3$) und der Seitenmitte ($k^2 = (G/2)^2$) überträfe, so würden sämtliche äußere Plätze höher liegen, also das Eigenwertspektrum in getrennte Zonen zerfallen, von denen die unterste gerade ausgefüllt wäre. Dann hätten wir aber einen Isolator. Für Metalle muß also ein Überlappen eintreten, und die Energiefläche E_0 wird so aussehen wie in Fig. 1 b gezeigt wird.

Hier sehen wir nun folgendes. Ist die Überlappung nicht zu stark, so verläuft die ganze Fläche $E = E_0$ in der Nähe der Grenzflächen, ohne sich weit von ihnen zu entfernen, wie es bei den einelektronigen Metallen der Fall war. Infolgedessen läßt sich dann ihr ganzer Verlauf formelmäßig beschreiben. In der Umgebung des oberen Randes der ersten Zone, d. h. an den Ecken des inneren Kubus, sind alle drei Wellenzahlkomponenten gestört, und da sie alle innerhalb der Unstetigkeitsflächen liegen, haben wir ein Gebiet mit Zuständen negativer scheinbarer Masse, also

$$E_1 = A - \frac{h^2}{2\,m^*\,K^2}\,(k_x^{*2} + k_y^{*2} + k_z^{*2}) \tag{1, 02}$$

mit

$$k_x^* = \pm\left(\frac{G}{2} - k_x\right) \quad \text{usw. für } |k_x| < \frac{G}{2}\,. \tag{1, 03}$$

Hier ist m^* eine positive Konstante, A der Energiewert der Eckpunkte, d. h. des oberen Randes der ersten Zone. In der Umgebung des unteren Randes der zweiten Zone, d. h. unmittelbar oberhalb der Seitenmitten des inneren Kubus, ist dagegen nur jeweils eine Komponente der Wellenzahlen gestört, und wird einen anderen jedoch hier positiven Massenfaktor erhalten. Es wird also sein

$$E_{II} = B + \frac{h^2}{2\,K^2}\left(\frac{k_x^{\dagger 2}}{m_1} + \frac{k_y^2 + k_z^2}{m_2}\right) \text{ für } |k_x| > \frac{G}{2}, |k_y| < \frac{G}{2}\ \ |k_z| < \frac{G}{2},$$

$$|k_x^\dagger| = |k_x| - \frac{G}{2}, \tag{1, 04}$$

und entsprechend mit zyklischer Vertauschung für die anderen Bereiche

$$\left(|k_y| \text{ bzw. } |k_z| > \frac{G}{2}\right).$$

B ist also der Energiewert des unteren Randes der zweiten Zone, und m_1 und m_2 sind wieder positive Konstante.

In beiden Zonen wird also die Energie eine quadratische Funktion der Wellenzahlen, was eben eine Durchführung der Theorie ermöglicht. Die Form (1, 02) bzw. (1, 04) der Energie ist aus anschaulichen Gründen klar.

Wir haben jedoch auch gezeigt, daß sie aus der systematischen Störungsrechnung nach Peierls für schwach gebundene Elektronen folgt (§ 5). Dies gibt auch eine modellmäßige Bestimmung für die Konstanten m^*, m_1, m_2. Man darf jedoch annehmen, daß die obige Form allgemeiner gelten sollte, z. B. bei stark gebundenen Elektronen (Näherung nach Bloch). Natürlich würden sich dann andere Werte der Konstanten ergeben. Rechnungen hierzu sind in Vorbereitung.

§ 2. Aufstellung und Lösung der Fundamentalgleichung.

Die Stationaritätsbedingung für die Verteilungsfunktion $f(k_x k_y k_z)$ der Elektronen lautet:

$$(\mathfrak{v}\,\mathrm{grad}\,f) + \left(\mathrm{grad}_{\mathfrak{k}} f, \frac{K}{h}\,\mathfrak{K}\right) + a - b = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{2, 00}$$

Hierin bedeutet das Symbol $\mathrm{grad}_{\mathfrak{k}}$ die Differentiation nach der Wellenzahl, also

$$(\mathrm{grad}_{\mathfrak{k}})_x = \frac{\partial}{\partial k_x} \text{ usw.} \tag{2, 01}$$

Es ist ferner

$$\mathfrak{v} = \frac{K}{h}\,\mathrm{grad}_{\mathfrak{k}} E \tag{2, 02}$$

die Gruppengeschwindigkeit nach de Broglie und

$$\mathfrak{K} = e\left(\mathfrak{F} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right) \tag{2, 03}$$

die äußere Kraft (Lorentzkraft) auf die Elektronen ($\mathfrak{F}$ = elektrisches, $\mathfrak{H}$ = magnetisches Feld). Die beiden ersten Terme von (2, 00) stellen in bekannter Weise das Strömen der Verteilung auf Grund der Eigenbewegung und des äußeren Feldes dar.

$$a - b = \iiint V_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}'}\,(f(\mathfrak{k}) - f(\mathfrak{k}'))\,\mathrm{d}k_x'\,\mathrm{d}k_y'\,\mathrm{d}k_z' \tag{2, 04}$$

gibt die Änderung der Verteilung durch die Streuprozesse an dem Gitter, wenn $V_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}}$ die Übergangswahrscheinlichkeit ist. In (2, 04) ist bereits angenommen, daß die Energieübertragung beim Stoß vernachlässigt werden darf, so daß dann $V_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}} = V_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}'}$ ist.

Zur Lösung von (2, 00) setzen wir an

$$f = f_0 + f_1 \quad (f_1 \ll f_0) \tag{2, 05}$$

$$f_0 = \frac{1}{e^{(E - E_0)/k\,T} + 1}; \quad f_1 = (\mathfrak{v}\,\mathfrak{X}), \tag{2, 06}$$

wo $\mathfrak{X}$ ein noch zu bestimmender Vektor ist, der eine Funktion der Energie allein sei. Über die Stoßzahl $a - b$ machen wir die Annahme [die, wie wir sehen werden, eben eine Auflösung von (2, 00) ermöglicht], daß für alle f_1 von der Form (2, 06) gilt

$$a - b = \frac{1}{\tau} f_1, \tag{2, 07}$$

d. h. daß eine Abklingungszeit τ existiert (was gleichbedeutend ist mit einer freien Weglänge im üblichen Sinne), die eine Funktion der Energie allein ist. (Daß sie noch für verschiedene Zonen verschieden sein dürfte, haben wir schon in der Einleitung gesagt.) Diese Voraussetzung wäre z. B. erfüllt, wenn die Streuwahrscheinlichkeit nach allen Richtungen gleich groß wäre, da dann für ein f_1 von der Form (2, 06) sich der zweite Term in (2, 04) herausintegrierte.

In dem ersten Term von (2, 00) und dem elektrischen Anteil des zweiten Terms kann man wie immer f_1 gegen f_0 vernachlässigen, also setzen

$$\operatorname{grad} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} k T \operatorname{grad}\left(\frac{E - E_0}{k T}\right), \tag{2, 08}$$

$$\operatorname{grad}_t f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \operatorname{grad}_t E. \tag{2, 09}$$

Für $\operatorname{grad}_t f_1$ erhalten wir mit (2, 02) und (2, 06) folgenden Ausdruck

$$\operatorname{grad}_t f_1 = \frac{h}{K}\left(\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial E}\mathfrak{v}\right)\mathfrak{v} + (M^{-1}\mathfrak{X}). \tag{2, 10}$$

Hier ist M^{-1} ein symmetrischer Tensor mit den Komponenten

$$M^{-1}_{xy} = \frac{K^2}{h^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \text{ usw.} \tag{2, 11}$$

Für den Fall freier Elektronen, d. h. (1, 00) ginge er in einen Diagonaltensor mit den gleichen Hauptachsen $1/m$ über, so daß wir seinen Reziproken als Massentensor M bezeichnen können. Es ist wichtig, daß seine Komponenten nicht mehr von der Wellenzahl abhängig sind, falls E eine quadratische Funktion der k ist, und ferner, daß er bei den Annahmen (1, 02) und (1, 04) bereits auf Hauptachsen gebracht ist.

Mit (2, 06) bis (2, 11) wird aus (2, 00)

$$\mathfrak{v}\left\{\frac{\partial f_0}{\partial E}\left(\operatorname{grad}\left(\frac{E - E_0}{k T}\right) + eF\right) + \frac{e}{c}[\mathfrak{H}(M^{-1}\mathfrak{X})] + \frac{1}{\tau}\mathfrak{X}\right\} = 0. \tag{2, 12}$$

Allen unseren Forderungen wird genügt, wenn der in der geschweiften Klammer stehende Vektor verschwindet[1]). Dies liefert das inhomogene lineare Gleichungssystem

$$\mathfrak{X} + \mathfrak{A} + [\mathfrak{B}\,(M^{-1}\mathfrak{X})] = 0, \tag{2, 13}$$

$$\mathfrak{A} = \tau \frac{\partial f_0}{\partial E}\left(k\,T\,\mathrm{grad}\left(\frac{E - E_0}{k\,T}\right) + e\,\mathfrak{F}\right): \quad \mathfrak{B} = \frac{\tau\,e}{c}\,\mathfrak{H}. \tag{2, 14}$$

Die Auflösung von (2, 12) liefert[2])

$$\mathfrak{X} = -\frac{\mathfrak{A} + [(M^{-1}\mathfrak{A})\,\mathfrak{B}] + \dfrac{1}{\|M\|}(M\mathfrak{B})\,(\mathfrak{A}\mathfrak{B})}{1 + \dfrac{(M\mathfrak{B}, \mathfrak{B})}{\|M\|}}, \tag{2, 15}$$

wo

$$\|M\| = m_x m_y m_z \tag{2, 16}$$

die Determinante des Tensors M darstellt. Bei Abwesenheit eines Magnetfeldes ergäbe sich einfach

$$\mathfrak{X} = -\mathfrak{A} \tag{2, 17}$$

(2, 15) ist nur dann eine Lösung des Problems, falls die Beziehung (2, 10) erfüllt ist, d. h. wirklich also $\mathfrak{X}$ und darum sowohl die Relaxationszeit τ, als auch der Tensor M nur von E und nicht von der Richtung der Bewegung abhängen. Es ist offensichtlich noch zulässig, daß der $\mathfrak{k}$-Raum in Teilgebiete zerfällt, wobei in jedem der Teilgebiete $\tau\,(E)$ und M zwar konstante aber von Gebiet zu Gebiet verschiedene Werte annehmen. Dies ist gerade bei unserer Zoneneinteilung der Eigenwerte der Fall. Jedoch wollen wir der Einfachheit halber mit einem für alle Gebiete gleichen τ rechnen. Bei Abwesenheit eines Magnetfeldes tritt M in $\mathfrak{X}$ überhaupt nicht auf, und man könnte also für die thermoelektrischen Effekte mit einer ganz beliebigen Eigenwertverteilung rechnen.

---

[1]) Die Gleichung für $\mathfrak{X}$ darf $\mathfrak{v}$ selbst nicht mehr enthalten, da sonst $\mathfrak{X}$ nicht mehr, wie gefordert, unabhängig von $\mathfrak{v}$ wird. Es genügt also nicht, zu verlangen, daß die Klammer in (2, 12) nur einen zu $\mathfrak{v}$ orthogonalen Vektor darstellt.

[2]) Schon gegeben von M. Bronstein, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **2**, 28, 1932. Man verifiziert sie leicht im Hauptachsensystem von M. Aus (2, 13) erhält man zunächst durch Iteration

$$\mathfrak{X} = -\mathfrak{A} + [\mathfrak{B}, M^{-1}\mathfrak{A}] + [\mathfrak{B}, M^{-1}\,(\mathfrak{B}, M^{-1}\mathfrak{X})],$$

dann rechnen wir weiter

$$M^{-1}\,[\mathfrak{B}, M^{-1}\mathfrak{X}]_x = \frac{\mathfrak{B}_y \mathfrak{X}_z}{m_x m_z} - \frac{\mathfrak{B}_z \mathfrak{X}_y}{m_x m_y} = \frac{1}{m_x m_y m_z}\,[M\mathfrak{B}, \mathfrak{X}]_x$$

und

$$\mathfrak{B}\mathfrak{X} = -\mathfrak{B}\mathfrak{A}.$$

Ist einmal die Zusatzverteilung f_1 gefunden, so bestimmen sich der elektrische Strom $\mathfrak{i}$ und der Wärmestrom $\mathfrak{w}$ in bekannter Weise zu

$$\mathfrak{i} = e\,2\int \mathfrak{v} f_1\,\mathrm{d}\Omega = e\,2\int \mathfrak{v}(\mathfrak{v}\mathfrak{X})\,\mathrm{d}\Omega, \quad \mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z, \quad (2,18^1)$$

$$\mathfrak{w} = 2\int \mathfrak{v} E f_1\,\mathrm{d}\Omega = 2\int E\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\mathfrak{X})\,\mathrm{d}\Omega. \quad (2,18^2)$$

(Der Faktor 2 rührt von dem Gewicht 2 infolge des Spins eines jeden Zustandes her.) Da die Energie E jedenfalls eine gerade Funktion der Wellenzahlen ist, bei unseren Annahmen aber $\mathfrak{v}$ ungerade wird, reduziert sich nach (2, 02) dies auf (man beachte, daß in unserem Koordinatensystem der Massetensor bereits auf Hauptachsen gebracht ist)

$$i_x = e\,\frac{K^2}{h^2}\,2\int\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2 \mathfrak{X}_x\,\mathrm{d}\Omega \text{ usw.}, \quad (2,19^1)$$

$$w_x = \frac{K^2}{h^2}\,2\int E\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2 \mathfrak{X}_x\,\mathrm{d}\Omega \text{ usw.} \quad (2,19^2)$$

Wir wollen hier nicht möglichst allgemeine Formeln aufstellen, sondern uns auf diejenigen Effekte beschränken, die wir später genauer diskutieren werden. Für den Fall der Abwesenheit eines Magnetfeldes, also die thermoelektrischen Erscheinungen, wird nach (2, 14), (2, 17) und (2, 19)

$$\mathfrak{i} = e\left(eF - kT\,\mathrm{grad}\,\frac{E_0}{kT}\right)K_0 - e\,\frac{1}{T}\,\mathrm{grad}\,TK_1, \quad (2,20^1)$$

$$\mathfrak{w} = \left(eF - kT\,\mathrm{grad}\,\frac{E_0}{kT}\right)K_1 - \frac{1}{T}\,\mathrm{grad}\,TK_2 \quad (2,20^2)$$

mit

$$K_n = -2\,\frac{K^2}{h^3}\int \tau\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2 E^n\,\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\mathrm{d}\Omega. \quad (2,21)$$

Dies sind die üblichen Formeln, wie sie auch in der Sommerfeldschen Theorie auftreten, nur daß bei der Auswertung der Integrale die Abhängigkeit der Energie von den Wellenzahlen in entsprechender Weise zu berücksichtigen ist.

Zweitens betrachten wir den Fall des Vorhandenseins eines magnetischen Feldes aber im homogenen Material, so daß alle Differentialquotienten nach den Koordinaten verschwinden (kein Temperaturgradient), und ferner soll das Magnetfeld senkrecht zu dem elektrischen Feld stehen, also $(\mathfrak{F}\mathfrak{H}) = 0$ sein. Dann erhalten wir nach (2, 19^1) unter Benutzung von (2, 14) und (2, 15) für den Strom

$$i_x = e^2 F_x K'_{0x} + \frac{e^2}{c} H_z F_y L'_{0xy} - \frac{e^2}{c} H_y F_z L'_{0xz} \text{ usw.} \quad (2,22)$$

mit

$$K'_{0x} = -\frac{2K^2}{h^2}\int \frac{\tau}{1+\dfrac{\tau^2 e^2 (M\mathfrak{H},\mathfrak{H})}{c^2 \| M \|}} \left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2 \frac{\partial f_0}{\partial E}\, \mathrm{d}\Omega \text{ usw.} \qquad (2,23)$$

$$L'_{0xy} = \frac{2K^2}{h^2}\int \frac{\tau^2}{1+\left(\dfrac{\tau e}{c}\right)^2 \dfrac{(M\mathfrak{H},\mathfrak{H})}{\| M \|}} \left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2 \frac{1}{m_y} \frac{\partial f_0}{\partial E}\, \mathrm{d}\Omega \text{ usw.} \qquad (2,24)$$

Für verschwindendes Magnetfeld gehen die K'_{0x} in K_0 über. Durch den Strich deuten wir immer an, daß sich die betreffende Größe auf den Fall eines Magnetfeldes bezieht. Es ist zu beachten, daß die K', L' Tensorcharakter besitzen, d. h. sie hängen von den Koordinatenindizes explizite ab. Wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden, wird $L'_{0xy} = L'_{0yx}$. Man kann deshalb die Indizesbezeichnung abändern, und das System

$$L'_z \equiv L'_{0xy} \text{ usw.} \qquad (2,25)$$

stellt dann ebenso wie K'_{0x} einen Diagonaltensor in unserem Koordinatensystem dar, und man kann daher auch die Formel (2, 22) invariant in der Form

$$i = e^2 (K'_0 \mathfrak{F}) + \frac{e^2}{c}[\mathfrak{F}(L'_0 \mathfrak{H})] \qquad (2,26)$$

schreiben.

Die Komponenten von K' und L' sind wegen der Nenner noch von der Orientierung des Magnetfeldes gegen unser Koordinatensystem, d. h. die Kristallachsen, abhängig. Diese Anisotropie ist allerdings nur vorhanden, soweit der Nenner wesentlich von 1 abweicht, d. h. erst bei höheren Feldstärken.

Um jetzt zu praktischen Resultaten zu kommen, sind zunächst die auftretenden Integrale unter Berücksichtigung der speziellen Eigenheiten der Eigenwertverteilung auszuwerten.

§ 3. Auswertung der Integrale, Bestimmung der Nullpunktsenergie. Zusammenstellung der Konstanten.

Die Integrale K, K', L' sind von der allgemeinen Form

$$J_{x(yz)} = -\frac{K^2}{h^2}\int \varphi(E, m_x, m_y, m_z)\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2 \frac{\partial f_0}{\partial E}\, \mathrm{d}k_x\, \mathrm{d}k_y\, \mathrm{d}k_z. \qquad (3,00)$$

Da die hier noch offen gelassene Funktion φ im allgemeinen nicht symmetrisch in m_x, m_y, m_z ist, hängen die J auch von den Koordinatenindizes ab. Die Integration wird, wie gewöhnlich, ermöglicht durch die Eigenschaft von

$\partial f_0/\partial E$ eine genäherte δ-Funktion zu sein, so daß auch nur die Werte des Integranden in der unmittelbaren Umgebung der Nullpunktsenergie einen Beitrag geben. Es ist also auch nur der Verlauf von φ und E in dieser Umgebung wesentlich.

Das Integrationsgebiet zerlegen wir in die Anteile der beiden beteiligten Zonen entsprechend den Energieformeln (1, 02) und (1, 04). Für Zone I ist die Integration zu erstrecken für alle drei Komponenten k_x, k_y, k_z von $-\frac{G}{2}$ bis $+\frac{G}{2}$. Statt dessen können wir auch von den Ecken nach innen integrieren, d. h. für die k^* über alle Werte in der Umgebung von Null. Die Grenzen kann man dann wegen des Faktors $\partial f_0/\partial E$ ins Unendliche rücken. Nach Einführung von Polarkoordinaten im $\mathfrak{k}^*$-Raum sind die Integrationen über die Winkel elementar auswertbar, und es bleibt eine Integration über E allein.

Die Zone II zerfällt selbst wieder in sechs Teile, die sich dachförmig über die Seitenflächen des inneren Wellenzahlkubus erheben, und von denen je zwei gegenüberliegende zusammengefaßt werden können. Es ist z. B. für die Teilzone mit $|k_x| > \frac{G}{2}$ zu integrieren von $\left(k_x - \frac{G}{2}\right) > 0$ und $-\left(k_y - \frac{G}{2}\right) < 0$, also über alle Werte von kT und ferner über alle Werte von k_y und k_z. Die Grenzen dürfen wieder ins Unendliche gerückt werden. Nach einer Transformation des Ellipsoids (1, 04) auf eine Kugel lassen sich auch hier Polarkoordinaten einführen, und die Integration über die Winkel ausführen.

Das Resultat dieser Operationen ist

$$J_x = -D \int_E C(E)\, \psi(E, m_x m_y m_z)\, \frac{\partial f_0}{\partial E}\, \mathrm{d}E \qquad (3,01)$$

mit

$$\psi = \frac{\sqrt{|m_x m_y m_z|}}{m_x}\, C(E)\, \varphi(E, m_x m_y m_z), \quad D = \frac{8\pi\sqrt{8}}{3}\, \frac{K^3}{h^3}. \qquad (3,01^1)$$

Zu summieren ist dabei über alle Teilzonen, für die die entsprechenden Massenkoeffizienten zu nehmen sind, und zwar erhalten wir vier Summanden, in denen jeweils einzusetzen ist

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{I}: C = -(A-E)^{3/2}; \quad m_x = m_y = m_z = -m^*, \\ &\mathrm{II}_x: C = +(E-B)^{3/2}; \quad m_x = m_1,\ m_y = m_2,\ m_z = m_3, \\ &\mathrm{II}_y: C = +(E-B)^{3/2}; \quad m_x = m_2,\ m_y = m_1,\ m_z = m_3, \\ &\mathrm{II}_z: C = +(E-B)^{3/2}; \quad m_x = m_2,\ m_y = m_3,\ m_z = m_1. \end{aligned}\right\} \qquad (3,02)$$

Die Größen J_y bzw. J_z, in denen in (3, 00)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial k_y}\right)^2 \text{ bzw. } \left(\frac{\partial E}{\partial k_z}\right)^2 \text{ statt } \left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2$$

zu setzen wäre, unterscheiden sich dadurch von J_x, daß an Stelle des Faktors $1/m_x$ die Faktoren $1/m_y$ bzw. $1/m_z$ zu setzen sind.

Die restliche Integration nach E läßt sich dann auswerten nach der bekannten Formel

$$-\int_E \psi(E)\,\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\mathrm{d}E = \psi(E_0) + \frac{(\pi k T)^2}{6}\,\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}E^2}\bigg|_{E=E_0} + \cdots \qquad (3,03)$$

Für die einzelnen in § 2 auftretenden Integrale hat man dabei einzusetzen

$$\left.\begin{aligned} K_n\colon\ \psi &= E^n \tau(E)\,\frac{\sqrt{|m_x m_y m_z|}}{m_x}\,C, \\ K'_{0x}\colon\ \psi &= \frac{\tau C\sqrt{|m_x m_y m_z|}}{1+\left(\frac{\tau e}{c}\right)^2\frac{(M\mathfrak{H},\mathfrak{H})}{\|M\|}}\cdot\frac{1}{m_x} \\ &= \frac{\tau C\sqrt{|m_x m_y m_z|}}{1+\left(\frac{\tau e}{c}\right)^2\left(\frac{H_x^2}{m_y m_z}+\frac{H_y^2}{m_x m_z}+\frac{H_z^2}{m_x m_y}\right)}\cdot\frac{1}{m_x}, \\ L'_{0z}\equiv L'_{0xy}\colon\ \psi &= \frac{\tau^2 C\sqrt{|m_x m_y m_z|}}{1+\left(\frac{\tau e}{c}\right)^2\left(\frac{H_x^2}{m_y m_z}+\frac{H_y^2}{m_x m_z}+\frac{H_z^2}{m_x m_y}\right)}\cdot\frac{1}{m_x m_y}. \end{aligned}\right\} \qquad (3,04)$$

Damit sind alle Integrale gefunden.

Als nächster Schritt ist jetzt noch die Nullpunktsenergie E_0 zu bestimmen. Man findet sie für unser Modell eines Metalls mit zwei Leitungselektronen pro Atom aus der Forderung, daß die Zahl der Löcher in Zone I gleich der Zahl der Elektronen in Zone II sein muß, also

$$2\int_{\mathrm{I}}\left(1-\frac{1}{e^{(E_{\mathrm{I}}-E_0)/kT}+1}\right)\mathrm{d}\Omega = 2\int_{\mathrm{II}}\frac{1}{e^{(E_{\mathrm{II}}-E_0/kT)}+1}\,\mathrm{d}\Omega, \qquad (3,05)$$

wobei die Integrationsgebiete und Grenzen wie bei den Integralen J zu nehmen sind. Nach demselben Verfahren wie oben erhält man hieraus

$$\left.\begin{aligned} &\frac{4\pi K^3}{h^3}(2m^*)^{3/2}(kT)^{3/2}\int_0^\infty\frac{x^{1/2}\,\mathrm{d}x}{e^{x-\alpha}+1} \\ &\qquad = \frac{12\pi K^3}{h^3}(8m_1m_2^2)^{1/2}(kT)^{3/2}\int_0^\infty\frac{x^{1/2}\,\mathrm{d}x}{e^{x-\beta}+1}, \\ &\qquad \alpha = \frac{A-E_0}{kT},\quad \beta = \frac{E_0-B}{kT}. \end{aligned}\right\} \qquad (3,06)$$

Mit dem bekannten Integral

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x-\alpha}+1} = \frac{2}{3}\,\alpha^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8}\,\frac{1}{\alpha^2}+\cdots\right)$$

findet man hieraus bis zur zweiten Näherung

$$E_0(T) = \varepsilon_0 + \frac{(\pi k T)^2}{12}\,\frac{1-\gamma^2}{\gamma\Delta} \tag{3,07}$$

mit

$$\varepsilon_0 = \frac{A+B\gamma}{1+\gamma}, \quad \gamma^{3/2} = 3\,\frac{(m_1 m_2^2)^{1/2}}{m^{*3/2}}, \quad \Delta = A-B. \tag{3,08}$$

γ ist also eine dimensionslose Konstante von der Größenordnung 1, Δ ist der Überlappungsgrad, d. h. die Energiedifferenz des oberen Randes von Zone I und des unteren Randes von Zone II. In nullter Näherung ist also

$$A - E_0 = \frac{\gamma\Delta}{1+\gamma}, \quad E_0 - B = \frac{\Delta}{1+\gamma}. \tag{3,09}$$

Ferner kann man noch die „Zahl der Leitungselektronen" in den einzelnen Zonen berechnen. Hierunter versteht man zweckmäßigerweise für Zone I die Zahl der Löcher, die für unseren Fall natürlich gleich der Zahl der Elektronen in Zone II ist. Man erhält entsprechend der Sommerfeldschen Formel für freie Elektronen

$$N = \frac{8\pi}{3}\,\frac{K^3}{h^3}\,(2m)^{3/2}E_0^{3/2} = D\,m^{3/2}E_0^{3/2}, \quad \left(D = \frac{8\sqrt{8}\,\pi K^3}{3h^3}\right) \tag{3,10}$$

jetzt

$$\left.\begin{aligned} N_{\mathrm{I}} &= D\,m^{*3/2}(A-E_0)^{3/2} \\ N_{\mathrm{II}} &= 3D\,(m_1 m_2^2)^{1/2}(E_0-B)^{3/2}, \end{aligned}\right\} \tag{3,11}$$

und falls gerade zwei Leitungselektronen pro Atom vorhanden sind, also

$$N_{\mathrm{I}} = N_{\mathrm{II}} = N = D\,3\,(m_1 m_2^2)^{1/2}\left(\frac{\Delta}{1+\gamma}\right)^{3/2}. \tag{3,12}$$

In unseren Endformeln werden (durch Bildung der Zonensummen) später ständig folgende Kombinationen von m_1 und m_2 auftreten, für die deshalb eigene Bezeichnungen eingeführt werden

$$\frac{1}{m_1}+\frac{2}{m_2} = \frac{3}{\mu}, \quad \frac{1}{m_2^2}+\frac{2}{m_1 m_2} = \frac{3}{\mu^{*2}}. \tag{3,13}$$

§ 4. Theorie der anomalen Effekte.

Wir geben jetzt die Theorie der verschiedenen Effekte. Dabei werden wir die Endformeln immer so schreiben, daß die Beiträge der beiden Zonen unmittelbar aus ihnen ersichtlich werden (sie sind gewöhnlich nicht additiv).

Zum Vergleich fügen wir dann stets die Ausdrücke aus der Sommerfeldschen Theorie hinzu. Über die Bedeutung der auftretenden Massenkonstanten vgl. (1, 02) und (1, 04), sowie (3, 13).

Die Leitfähigkeit selbst bei Abwesenheit eines Magnetfeldes wird unter Benutzung von (3, 04) und (3, 11)

$$\sigma = e^2 K_0 = e^2 \tau\,(E_0)\left(\frac{N_{\mathrm{I}}}{m^*} + \frac{N_{\mathrm{II}}}{\mu}\right), \tag{4, 00}$$

$$\text{Sommerfeld:}\quad \sigma = \frac{e^2 \tau N}{m}.$$

Hier addieren sich also einfach die Anteile der beiden Zonen.

Die Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen folgt in üblicher Weise[1]) aus den Formeln (2, 20). Es ist der Thomsonkoeffizient

$$\varrho = \frac{kT}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_0}{kT} - \frac{1}{kT}\frac{K_1}{K_0}\right). \tag{4, 01}$$

Durch Auswertung nach § 3 bis zur zweiten Näherung (die erste Näherung verschwindet wie im Sommerfeldschen Fall) erhält man in elementarer Rechnung unter der Voraussetzung, daß τ proportional einer Potenz von T ist bei Verwendung von (3, 04), (3, 07), (3, 08), und (3, 13),

$$\left.\begin{aligned}\varrho &= -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e}\left\{\frac{3}{2}\,\frac{1+\gamma}{\gamma\Delta}\,\frac{\dfrac{\gamma}{\mu} - \dfrac{1}{m^*}}{\dfrac{1}{\mu} + \dfrac{1}{m^*}} + \frac{1}{\tau}\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}E}\bigg|_{E=E_0}\right\},\\ &= -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e}\left\{\frac{3}{2}\,\frac{\dfrac{1}{(E_0 - B)\,\mu} - \dfrac{1}{(A - E_0)\,m^*}}{\dfrac{1}{\mu} + \dfrac{1}{m^*}} + \frac{1}{\tau}\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}E}\bigg|_{E=E_0}\right\},\end{aligned}\right\} \tag{4, 02}$$

$$\text{Sommerfeld:}\quad \varrho = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e}\left\{\frac{3}{2E_0} + \frac{1}{\tau}\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}E}\bigg|_{E=E_0}\right\}.$$

Man kann annehmen, daß der zweite Term (aus der Abhängigkeit der Relaxationszeit τ von der Energie) klein ist gegen den ersten Term[2]). Das

[1]) Vgl. L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931, § 10. Nur die Definition der K_n ist dort anders, und es ist die Indizierung um 1 verschoben.

[2]) Aus den Rechnungen der Arbeit von Nordheim (l. c.) folgt für den dort vorausgesetzten Fall (daß die Anomalien der Eigenwertverteilung keine wesentliche Rolle spielen) eine Proportionalität von τ mit E [vgl. l. c. Formel (5, 30) und (6, 05)]. Dann würde das Zusatzglied gleich $1/E_0$ und damit relativ unbedeutend für den hier vorausgesetzten Fall, daß die Überlappung Δ klein ist gegen die Nullpunktsenergie (und dem entsprechend auch $A - E_0$ bzw. $E_0 - B$ klein gegen E_0 selbst).

normale Vorzeichen von ϱ ist positiv ($e < 0$). Man sieht aus (4, 02) schon die prinzipielle Möglichkeit einer Vorzeichenumkehr, falls nämlich

$$\gamma m^* = (9\, m_1 m_2^2)^{1/3} < \mu = \frac{3\, m_1 m_2}{m_2 + 2\, m_1} \tag{4, 03}$$

ist. Das träte allerdings nur ein, falls $m_1 > m_2$ würde (also z. B. nicht nach der Störungsrechnung von § 5).

Die Berechnung der magnetischen Effekte wird dadurch komplizierter, daß sie nicht mehr isotrop sind. Wir beschränken uns deshalb nur auf einige Spezialfälle.

Zunächst kann man zeigen, daß Halleffekt und Widerstandsänderung isotrop sind, solange man sich auf schwache Feldstärken beschränkt, d. h. auf die jeweils ersten Glieder in einer Entwicklung nach H. Für den Halleffekt ist dies leicht zu sehen. Da das Hallfeld schon lineare Glieder in H enthält, kann man in (2, 26) in K_0' und L_0' die Abhängigkeit vom Magnetfeld vernachlässigen, und sie durch die Skalare K_0 und L_0 ersetzen. Damit ist die Isotropie schon gewährleistet. Nach der invarianten Definition des Hallkoeffizienten als Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Stromrichtung pro Einheit des elektrischen Feldes parallel zum Strom und Einheit des magnetischen Feldes

$$R = \frac{\left[i\,[i\,\mathfrak{H}]\right]}{(i\,\mathfrak{F})\,[i\,\mathfrak{H}]} \tag{4, 04}$$

findet man aus (2, 26)

$$R = \frac{L_0}{ecK_0^2} = \frac{1}{ecN_1}\,\frac{\dfrac{1}{\mu^{*2}} - \dfrac{1}{m^{*2}}}{\left(\dfrac{1}{\mu} + \dfrac{1}{m^*}\right)^2}, \tag{4, 05}$$

$$\text{Sommerfeld:}\quad R = \frac{1}{ecN}.$$

Der Halleffekt wird also anomal, falls

$$m^{*2} < \mu^{*2} = 3\,\frac{m_2^2\, m_1}{m_1 + 2\, m_2}. \tag{4, 06}$$

Dies ist erfüllt, falls $m^* \sim m_1$ und beide $< m_2$ sind, wie in unserem Rechenbeispiel von § 5. Diese Bedingung geht also keineswegs mit derjenigen für den Thomsoneffekt (4, 03) parallel.

Für die Widerstandsänderung beweisen wir zunächst die Isotropie in schwachen Feldern. Hier sind alle Glieder, die quadratisch in H, dem Betrag von $\mathfrak{H}$, sind, mitzunehmen. L_0' in (2, 26) können wir dann immer noch durch den Skalar L_0 ersetzen. Für K' setzen wir $K_0\delta_{xy} - K^*$, wo K^* ein Tensor ist von der Größenordnung H^2. Nach der invarianten Definition der Leitfähigkeit

als Stromstärke pro Einheit der Komponente des elektrischen Feldes parallel zur Stromrichtung

$$\sigma' = \frac{i^2}{(i\mathfrak{F})} \tag{4, 07}$$

wird aus (2, 26) und (3, 04) unter Beachtung der Größenordnung bei konsequenter Entwicklung nach H^2

$$\frac{\sigma'}{e^2} = K_0 + H^2 \left(\frac{e^2}{c^2} \frac{L_0^2}{K_0} - K(\mathfrak{f}, \mathfrak{s}) \right). \tag{4, 08}$$

Hier bedeutet $K(\mathfrak{f}, \mathfrak{s})$ eine Invariante definiert durch

$$(K^* \mathfrak{F}, \mathfrak{F}) = F^2 H^2 K(\mathfrak{f}, \mathfrak{s}), \tag{4, 09}$$

die noch eine Funktion der Einheitsvektoren $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{s}$, der Richtungen des elektrischen bzw. magnetischen Feldes ist. Diese Abhängigkeit ist jedoch nur eine scheinbare, denn sie fällt bei der Bildung der Zonensumme heraus. Die Definitionsfunktion ψ für $K(\mathfrak{f}, \mathfrak{s})$ [vgl. (3, 02) bzw. (3, 04)] wird nämlich

$$\psi = DC \frac{\tau^3 e^2}{c^2} \frac{\sqrt{|m_x m_y m_z|}}{m_x m_y m_z} (M\mathfrak{f}, \mathfrak{f}) (M^{-1}\mathfrak{s}, \mathfrak{s}). \tag{4, 10}$$

und für $(\mathfrak{f}\mathfrak{s}) = 0$ wird ihre Zonensumme unabhängig[1]) von $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{s}$, und damit auch der Ausdruck (4, 08) für die Leitfähigkeit.

Für beliebige Feldstärken beschränken wir uns auf Spezialfälle. Liegt 1. das Magnetfeld parallel zur Hauptdiagonale des Kristalls, ist also $H_x = H_y = H_z = \frac{H}{\sqrt{3}}$, so werden die K', L' wieder von den Koordinatenindizes unabhängig, d. h. Skalare. Aus (2, 22) wird dann also

$$\mathfrak{i} = e^2 \mathfrak{F} K_0' + \frac{e^2}{c} [\mathfrak{F}\mathfrak{H}] L_0'. \tag{4, 12}$$

Dementsprechend ist auch hier keine der Richtungen senkrecht zur magnetischen Achse ausgezeichnet, und es besteht Rotationssymmetrie um sie. Die Definition (4, 07) liefert dann

$$\sigma' = e^2 K_0' \left\{ 1 + \frac{e^2}{c^2} H^2 \left(\frac{L_0'}{K_0'} \right)^2 \right\}. \tag{4, 13}$$

Zur Berechnung von L_0' und K_0' nach § 3 hat man natürlich die obigen Werte für die Komponenten von $\mathfrak{H}$ einzusetzen.

---

[1]) Es ist ja

$$(M\mathfrak{f}, \mathfrak{f}) (M^{-1}\mathfrak{s}, \mathfrak{s}) = \sum_x \mathfrak{f}_x^2 \mathfrak{s}_x^2 + \sum_{x \neq y}{}' \frac{m_x}{m_y} \mathfrak{f}_x^2 \mathfrak{s}_y^2.$$

Das erste Glied verschwindet für $(\mathfrak{f}\mathfrak{s}) = 0$ (man wähle $\mathfrak{f}_x = 1$, $\mathfrak{f}_y = \mathfrak{f}_z = 0$; $\mathfrak{s}_x = 0$, $\mathfrak{s}_y = 1$, $\mathfrak{s}_z = 0$). Die Zonensumme von m_x/m_y ist natürlich unabhängig von den Indizes x, y, und es ist $\sum_{x \neq y}{}' \mathfrak{f}_x^2 \mathfrak{s}_y^2 = 2$. Für (4, 10) könnte man daher schreiben

$$\psi = DC \frac{\tau^3 e^2}{c^2} \frac{\sqrt{|m_x m_y m_z|}}{m_x m_y m_z} 2 \frac{m_x}{m_y}. \tag{4, 11}$$

Liegt 2. das Magnetfeld parallel zu einer Hauptachse des Kristalls, sei also z. B. $H_x = H_y = 0$, $H_z = H$, so ist immer noch z. B. $K'_{0x} = K'_{0y}$, d. h. es werden wenigstens noch die x- und die y-Achse gleichberechtigt, und es besteht auch hier Rotationssymmetrie um die z (d. h. H-)-Achse. Da hier i_z (als Stromkomponente parallel zu H) verschwindet, ergibt die Ausrechnung (z. B. in rechtwinkligen Koordinaten) wieder den Ausdruck (4, 13), nur daß eben zur Berechnung von K'_0 und L'_0 die neuen Werte für die Komponenten von $\mathfrak{H}$ einzusetzen sind.

Die Ausrechnung für den Fall der Hauptdiagonale ergibt für das Verhältnis der Leitfähigkeiten mit und ohne Feld in erster Näherung (d. h. Kastenverteilung)

$$\frac{\sigma'}{\sigma_0} = \frac{\dfrac{1}{m^*\,(1+\mathfrak{h}^2/m^{*2})} + \dfrac{1}{\mu\,(1+\mathfrak{h}^2/\mu^{*2})}}{1/m^* + 1/\mu}\left\{1+\mathfrak{h}^2\left(\frac{-\dfrac{1}{m^{*2}+\mathfrak{h}^2}+\dfrac{1}{\mu^{*2}+\mathfrak{h}^2}}{\dfrac{1}{m^*\,(1+\mathfrak{h}^2/m^{*2})}+\dfrac{1}{\mu\,(1+\mathfrak{h}^2/\mu^{*2})}}\right)^2\right\}, \tag{4, 14}$$

$$\text{Sommerfeld:}\quad \frac{\sigma'}{\sigma_0} = \frac{1}{1+\mathfrak{h}^2/m^2}\,(1+\mathfrak{h}^2/m^2) = 1.$$

Dabei ist die Abkürzung eingeführt

$$\mathfrak{h}^2 = H^2\,\frac{\tau^2 e^2}{c^2}. \tag{4, 15}$$

Im Gegensatz zur Sommerfeldschen Theorie gibt es jetzt auch einen Effekt erster Näherung, wie schon in der Einleitung angekündigt.

Für schwache Felder (Entwicklung nach $\mathfrak{h}^2$) erhält man aus (4, 14)

$$\frac{\sigma'}{\sigma_0} = 1 - \mathfrak{h}^2\left\{\frac{1/m^{*3}+1/\mu\mu^*}{1/m^*+1/\mu} - \left(\frac{1/\mu^{*2}-1/m^{*2}}{1/m^*+1/\mu}\right)^2\right\}. \tag{4, 16}$$

Nach dem früher Gesagten gilt dies auch für beliebige Feldorientierung.

Für starke Felder (Entwicklung nach $1/\mathfrak{h}^2$) sieht man, daß für den hier betrachteten Grenzfall der zweiwertigen Metalle entgegen der Erwartung von Peierls σ'/σ_0 nicht einem endlichen Grenzwert zustrebt, sondern das erste Glied proportional zu $1/\mathfrak{h}^2$ wird, also die Leitfähigkeit beliebig herabsinkt. Es liegt dies daran, daß die Größe L'_0 bei wachsendem Feld infolge Kompensation des Anteils der beiden Zonen gegen Null strebt. (Es würde daher auch der Halleffekt für sehr hohe Feldstärken verschwinden.) Man kann wieder zeigen, daß dies Resultat unabhängig von der Richtung des Feldes gegen den Kristall ist. Dies Verhalten würde aber nicht mehr zustande kommen, wenn man entweder die zweite Näherung bei dem Integral L' berücksichtigt, oder falls die Kompensation irgendwie gestört ist. Dazu

würde z. B. hinreichen, daß man die Relaxationszeit τ für die beiden Zonen als verschieden annimmt. Aber auch dann würde jedenfalls der Grenzwert der Leitfähigkeit tiefer sein können, als nach der Überlegung von Peierls. Da Kapitza bei seinen Versuchen bis jetzt noch keine Anzeichen eines endlichen Grenzwertes der Leitfähigkeit finden konnte, kommt dem obigen Resultat vielleicht doch eine reale Bedeutung zu.

§ 5. Abschätzung der Massenkoeffizienten.

Um eine wenigstens genäherte Abschätzung für die Massenkoeffizienten zu erhalten, führen wir eine Störungsrechnung durch, die nach dem Schema von Peierls von freien Elektronen ausgeht und das periodische Feld als kleine Störung berücksichtigt. Eine große Genauigkeit darf man dabei keineswegs erwarten, da eine nur geringe Überlappung der Zonen, wie sie zu der allgemeinen Rechnung angenommen wurde, schon gerade einen erheblichen Einfluß des Potentials bedeutet.

Die Rechnung verläuft folgendermaßen. Die ungestörten Eigenfunktionen und Energiewerte seien

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\mathfrak{k}} &= \frac{1}{\sqrt{K^3}}\, e^{\frac{2\pi i}{K}(x k_x + y k_y + z k_z)}, \\ E^0(\mathfrak{k}) &= \frac{\hbar^2}{2mK^2}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \end{aligned}\right\} \quad (k_x, k_y, k_z \text{ ganze Zahlen}) \quad (5,00)$$

(K = Seitenlänge des Kristalls). Das Störpotential sei

$$V = \sum_{\mathfrak{n}} V_{\mathfrak{n}} e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})} \quad (5,01)$$

(n_x, n_y, n_z ganze Zahlen, a = Gitterkonstante). Um die Störung eines bestimmten Zustandes $\mathfrak{k}$ zu finden, greift man zuerst alle Zustände $\mathfrak{k}'$ heraus, die sowohl mit ihm kombinieren als auch dabei näherungsweise entartet sind, für die also gilt

$$\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + \mathfrak{n}\mathfrak{G} \quad \text{und} \quad \mathfrak{k}'^2 \simeq \mathfrak{k}^2, \quad (5,02)$$

und betrachtet die säkularen Störungen zwischen diesen Zuständen. Die aus ihnen entstehenden neuen Energieniveaus ε erhält man aus der Säkulargleichung

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{Det}\,|(\varepsilon - \eta_k) V_{ik} - V_{ik}| = V, \\ &\eta_k = E_k^0 - \widetilde{E}^0, \end{aligned}\right\} \quad (5,03)$$

wo $\widetilde{E}^0$ der Mittelwert der entarteten Ausgangszustände ist.

Mit einem Zustand im unteren Rand der Teilzone II_x, d. h.

$$k_x > \frac{G}{2}, \quad k_y, k_z < \frac{G}{2},$$

kombiniert immer nur ein weiterer Zustand, nämlich

$$k'_x = k_x - G, \quad k'_y = k_y, \quad k'_z = k_z,$$

d. h. in (5, 02) ist $n_x = -1$, $n_y = 0$, $n_z = 0$ zu nehmen, und das zugehörige Matrixelement ist der Fourierkoeffizient $V_{-100} = U$. Wir haben hier den schon von Peierls behandelten Fall. Die Säkulargleichung lautet

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - \eta_1, & U \\ U, & \varepsilon - \eta_2 \end{vmatrix} = 0. \tag{5, 04}$$

Hieraus erhält man durch Entwicklung nach $k_x^\dagger = k_x - q/2$ [(5, 04) läßt sich natürlich streng lösen, für unsere Rechnung können wir aber nur das erste Glied der Entwicklung gebrauchen]:

$$\varepsilon = \pm |U| \left\{1 + \frac{4 U_0}{|U|^2} \frac{h^2}{2 m K^2} k_x^{\dagger 2}\right\}.$$

Die Zustände in der zweiten Zone entsprechen dem oberen Vorzeichen, also wird

$$E_{II_x} = U_0 + |U| + \frac{h^2}{2 m K^2} \left\{k_x^{\dagger 2} \left(1 + \frac{2 U_0}{|U|}\right) + k_y^2 + k_z^2\right\}. \tag{5, 05}$$

Hier ist

$$U_0 = \frac{h^2 (G/2)^2}{2 m K^2} = \frac{h^2}{8 m a^2} \tag{5, 06}$$

die Energie, die den Seitenmitten, d. h. dem unteren Rand der zweiten Zone bei verschwindendem U entspricht. a ist die Gitterkonstante. Ein Vergleich mit (1, 04) liefert also für die Werte der Konstanten

$$\left.\begin{aligned} B &= U_0 + |U|, \\ m_1 &= m \frac{1}{1 + \frac{2 U_0}{|U|}}, \quad m_2 = m, \end{aligned}\right\} \tag{5, 07}$$

wo m die wahre Elektronenmasse bedeutet.

Für Zone I, d. h. die Zustände innerhalb der Würfelecken, wird die Rechnung komplizierter. Auch wenn wir nur die ersten Fourierkoeffizienten (010, 010, 001) des Potentials berücksichtigen, erhalten wir schon acht miteinander kombinierende Zustände entsprechend den acht gleich-

berechtigten Ecken des Würfels (vgl. Fig. 2 für den ebenen Fall), nämlich zu einem gegebenen k_x^*, k_y^*, k_z^* gehören die acht Zustände

$$k_x' = \pm\frac{G}{2} - k^*, \quad k_y' = \pm\frac{G}{2} - k_y^*, \quad k_z' = \pm\frac{G}{2} - k_z^*.$$

Die entstehende Säkulargleichung achten Grades lautet:

$$\left|\begin{array}{cccc:cccc} \gamma_1 & U & U & U & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \overline{U} & \gamma_2 & 0 & 0 & U & U & 0 & 0 \\ \overline{U} & 0 & \gamma_3 & 0 & U & 0 & U & 0 \\ \overline{U} & 0 & 0 & \gamma_4 & 0 & U & U & 0 \\ \hdashline 0 & \overline{U} & \overline{U} & 0 & \gamma_5 & 0 & 0 & U \\ 0 & \overline{U} & 0 & \overline{U} & 0 & \gamma_6 & 0 & U \\ 0 & 0 & \overline{U} & \overline{U} & 0 & 0 & \gamma_7 & U \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \overline{U} & \overline{U} & \overline{U} & \gamma_8 \end{array}\right| = 0, \quad \gamma_i = \varepsilon - \eta_i. \qquad (5,08)$$

Sie läßt sich natürlich nicht allgemein auflösen, doch ist es möglich, eine für unsere Zwecke ausreichende Näherung zu gewinnen, da nur das erste

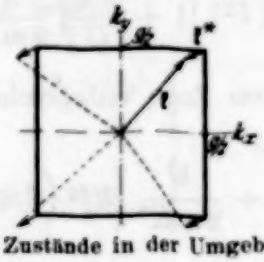


Fig. 2. Kombinierende Zustände in der Umgebung der Würfelecken.

Glied einer Entwicklung nach k^{*2} benötigt wird. Für $|k^*| = 0$, d. h. einen Eckpunkt des Würfels, zerfällt sie nämlich und hat zwei einfache und zwei dreifache Wurzeln[1]), nämlich

$$\varepsilon_1 = -3|U|, \quad \varepsilon_2 = +3|U|, \quad \varepsilon_3 \cdots \varepsilon_8 = \pm|U|.$$

Die gesuchten Lösungen für endliche $\mathfrak{k}^*$ der ersten Zone schließen sich an die tiefste Wurzel an, also $\varepsilon_1 = -3(U)$, und lassen sich nach dem Newton-

[1]) Es gibt nämlich die Entwicklung von (5,08) nach Potenzen von $\mathfrak{k}^{*2}$ folgende Gleichung für ε

$$\varepsilon^8 - 12|U|^2\left(1 + \frac{\hbar^2}{2mK^2}\frac{U_0}{|U|^2}\mathfrak{k}^{*2}\right)\varepsilon^6 + 30|U|^4\left(1 + 8\frac{\hbar^2}{2mK^2}\frac{U_0}{|U|^2}\mathfrak{k}^{*2}\right)\varepsilon^4$$
$$- 28|U|^6\left(1 + 60\frac{\hbar^2}{2mK^2}\frac{U_0}{|U|^2}\mathfrak{k}^{*2}\right)\varepsilon^2 + 9|U|^8\left(1 + 16\frac{\hbar^2}{2mK^2}\frac{U_0}{|U|^2}\mathfrak{k}^{*2}\right) + \cdots = 0.$$

Für $\mathfrak{k}^{*2} = 0$ verifiziert man leicht die im Text genannten Wurzeln der nullten Näherung. Die einfachen Wurzeln entsprechen dabei der ihr gegenüberliegenden, die dreifachen den drei von der Ausgangsecke um eine Kantenlänge bzw. Flächendiagonale entfernten Ecken. Für $\mathfrak{k}^{*2} \neq 0$ erhält man dann (5,09) durch Korrektion der tiefsten Wurzel.

schen Verfahren bis zu quadratischen Gliedern in $\mathfrak{k}^*$ berechnen. Das Resultat der elementaren, aber umständlichen Rechnung ist

$$E_1 = 3\,U_0 - 3\,|U| - \frac{h^2}{2\,m\,K^2}\,\mathfrak{k}^{*2}\left(1 - \frac{0{,}47\,U_0}{|U|}\right). \tag{5, 09}$$

Ein Vergleich mit (1, 02) liefert also für die Werte der Konstanten

$$\left.\begin{aligned} A &= 3\,(U_0 - |U|), \\ m^* &= m\,\frac{1}{\dfrac{0{,}47\,U_0}{|U|} - 1}. \end{aligned}\right\} \tag{5, 10}$$

Es wird also die Überlappung Δ

$$\Delta = A - B = 2\,(U_0 - 2\,|U|). \tag{5, 11}$$

Es ist zu beachten, daß das ganze Verfahren nur sinnvoll ist, wenn die Amplitude der Potentialschwankung (also $2\,|U|$) kleiner ist als die kleinste in Betracht kommende Elektronenenergie, also U_0. Dann haben wir sowohl Überlappung, aber auch ein $m^* > 0$, also eine negative scheinbare Masse in Zone I.

Alle auftretenden Konstanten lassen sich nun auf die einzige $|U|$ zurückführen. Dabei tritt vorwiegend das Verhältnis $x = \dfrac{|U|}{U_0}$ auf, eine Zahlenkonstante, die wesentlich < 1 sein muß. Wir stellen noch einmal die wichtigsten Formeln zusammen:

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{|U|}{U_0} = |U|\,\frac{8\,m\,a^2}{h^2}, \\ m^* &= \frac{m}{\dfrac{0{,}47}{x} - 1} \simeq m\,\frac{x}{0{,}47} \simeq m\,\frac{x}{2}, \\ m_1 &= m\,\frac{1}{1 + \dfrac{2}{x}} \simeq m\,\frac{x}{2}, \quad m_2 = m, \\ \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right) = \frac{1}{3\,m}\left(3 + \frac{2}{x}\right) \simeq \frac{2}{3\,m\,x}, \\ \frac{1}{\mu^{*2}} &= \frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_2^2} + \frac{2}{m_1\,m_2}\right) = \frac{1}{3\,m^2}\left(3 + \frac{4}{x}\right) \simeq \frac{4}{3\,m^2\,x}, \\ \gamma^{3/2} &= 3\,\frac{(m_1\,m_2^2)^{1/2}}{m^{*3/2}} \simeq \frac{6}{x}, \quad \gamma \sim 3{,}3 \cdot x^{-2/3}, \\ A &= 3\,(U_0 - |U|) \simeq 3\,U_0, \quad B = U_0 + |U| \simeq U_0, \\ \Delta &= A - B = 2\,U_0 - 4\,|U| \simeq 2\,U_0. \end{aligned}\right\} \tag{5, 12}$$

Hier wird also näherungsweise

$$m^* = m_1 = m\,\frac{x}{2}, \quad \mu = m\,\frac{3\,x}{2}, \quad \mu^{*2} = m^2\,\frac{3\,x}{4}. \tag{5,13}$$

Es sei hier aber nochmals besonders betont, daß die speziellen Rechnungen dieses Paragraphen sicher nur einen recht beschränkten Anwendungsbereich haben und hauptsächlich zur Illustration unserer allgemeinen Ausführungen über die Eigenwertverteilung dienen sollen.

§ 6. Schlußfolgerungen.

Als allgemeines Resultat unserer ganzen Betrachtungen ist zunächst hervorzuheben, daß es bei allen besprochenen Effekten auf eine gegen Abänderung der Eigenwertverteilung recht empfindliche Bilanz der Anteile der Zustände positiver bzw. negativer Masse ankommt. Bei der hier als Rechengrundlage angenommenen Aufteilung auf zwei Zonen sieht man dies ohne weiteres an unseren Endformeln. Als Gewichte für die einzelnen Anteile treten dabei die Reziproken der scheinbaren Massen auf bzw. gewisser Kombinationen von ihnen. Es werden also allgemein gerade diejenigen Teile der Energiefläche $E = E_0$ einen besonders starken Beitrag liefern, in deren Umgebung die zweiten Ableitungen der Energiefunktion besonders große Werte annehmen; vgl. (2, 11). Anomale „Krümmungen" treten nun immer dann auf, wenn die Energiefläche ε_0 in die Nähe der Unstetigkeitsflächen kommt. Die individuellen Besonderheiten der Eigenwertverteilung geben also gerade einen besonders großen Beitrag zu den genannten Effekten. So ist es z. B. verständlich, daß ein Material wie das Wismut sich in vieler Hinsicht anomal verhält, und etwa große Widerstandsänderung im Magnetfeld und starker Diamagnetismus[1]) parallel gehen. Man wird hier also annehmen müssen, daß besonders starke Krümmungen in der Umgebung der Nullpunktsenergiefläche auftreten.

Nach diesen Ergebnissen ist besonders darauf hinzuweisen, daß man den Einfluß der Bindung der Elektronen an das Kristallgitter gewöhnlich nicht in summarischer Weise behandeln kann. Bisweilen ist gesagt worden, daß eine solche Bindung im wesentlichen einfach eine Erhöhung der scheinbaren Masse der Elektronen bedinge (d. h. eine Verkleinerung der zweiten Ableitungen der Energie nach den Wellenzahlen); und ferner, daß bei kleinen

[1]) Nach R. Peierls, ZS. f. Phys. **80**, 763, 1933; **81**, 186, 1933, ist das für den Diamagnetismus ausschlaggebende Glied ebenfalls proportional der Krümmung der Energiefläche.

Amplituden der Potentialschwankungen auch ihre Wirkung klein sein müsse. Solche Aussagen sind nur sehr mit Einschränkung richtig. Je kleiner die Fourierkoeffizienten des Potentials sind, z. B., um so stärkere Verzerrungen der Energiefunktion treten auf, wenn auch der anomale Bereich gleichzeitig kleiner wird. Man kann aber nicht allgemein sagen, welcher Einfluß für einen bestimmten Effekt überwiegen wird.

Leider wird es aber durch diesen starken Einfluß von Zufälligkeiten des Potentialverlaufs sehr erschwert, genaue zahlenmäßige Resultate zu erhalten. Die Sommerfeldsche Theorie der freien Elektronen kann jedenfalls höchstens die Größenordnung der Effekte liefern. Auch bei spezielleren Annahmen, wie den unserigen, wird man vorläufig kaum auf eine vollständige Darstellung eines größeren Materials hoffen können. Alles, was erreichbar scheint, ist, zu zeigen, daß man auf diese Weise eine Abweichung von der Sommerfeldschen Theorie im richtigen Sinne erhält. Insbesondere ist wohl den Ergebnissen der Störungsrechnung des § 5 kein besonders großes Gewicht beizulegen, während der Ansatz der Eigenwertverteilung von § 1 vielleicht doch einen größeren Anwendungsbereich besitzt.

Zu den einzelnen Effekten läßt sich allgemein noch folgendes sagen. Das Vorzeichen des Thomsonkoeffizienten ist gerade auch bei den einwertigen Metallen verkehrt. Dies ist wohl nur so zu erklären, daß der Beitrag der Gebiete negativer Masse (vgl. Fig. 1a von § 1) der Energieverteilung den der normalen überkompensiert.

Hinsichtlich der Widerstandsänderung im Magnetfeld haben wir schon in § 4 auf die Anisotropie dieser Erscheinung bei starken Feldern auch bei einem kubischen Kristall hingewiesen. Dieses Resultat scheint im Einklang zu stehen mit den Messungen von Stierstadt[1]), der gerade beobachtete, daß die Lage des magnetischen Feldes zu der Kristallrichtung (und nicht die des Stromes) wesentlich ist. Ein genauerer Vergleich erscheint allerdings noch nicht möglich, da das von ihm untersuchte Wismut schon rein elektrisch stark anisotrop ist.

Zu einer Darstellung der Feldabhängigkeit der Widerstandsänderung sind nach (4, 14) Annahmen über die Massenkoeffizienten unumgänglich. Führt man die Werte aus § 5 ein, so erhält man eine Kurvenschaar, in der als einziger Parameter das dortige Energieverhältnis x auftritt. In Fig. 3 sind einige dieser Kurven gezeichnet. Die Ordinate ist das Verhältnis $\Delta R/R_0$

[1]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933.

von Widerstandszuwachs zu Widerstand ohne Feld, als Abszisse die dimensionslose Größe

$$t = \frac{H\tau e}{xcm} \tag{6, 01}$$

(m = wahre Elektronenmasse). Man sieht, daß ganz andere Kurvenformen auftreten können, als nach der Sommerfeld-Frankschen Theorie[1]). Insbesondere schließt sich an den anfänglichen quadratischen Anstieg durchweg ein langes Stück eines fast geradlinigen an, was gut zu den

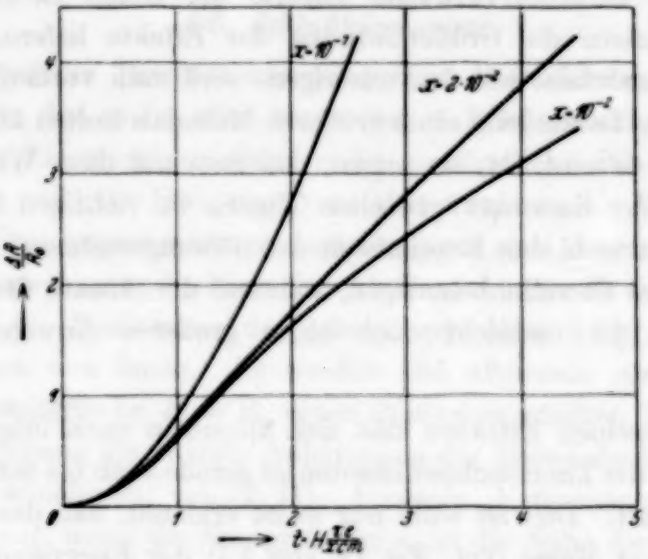


Fig. 3. Widerstandsänderung im Magnetfeld.

Kapitzaschen Messungen paßt. Das quadratische Gesetz gilt ungefähr bis zu $t = 1$, d. h. bis zu dem kritischen Wert

$$H_k = \frac{xcm}{\tau e} = \frac{x}{\tau} \cdot 5{,}7 \cdot 10^{-8}. \tag{6, 02}$$

Dieser Bereich wird also um so kleiner, je kleiner x, d. h. je stärker die Krümmung der Energiefläche wird. Für Zimmertemperatur, bei der die mittlere Streuzeit $\tau \sim 10^{-14}$ bis 10^{-15} ist, wird bei $x \sim 10^{-2}$ die kritische Feldstärke etwa 10^5 Gauß, wie es nach Kapitza sein muß. Das für unser spezielles Modell resultierende erneute quadratische Ansteigen bei extrem hohen Feldern würde erst bei noch höheren Feldstärken als den Kapitzaschen merklich werden. Es sei noch erwähnt, daß die Anisotropie der Widerstandsänderung bei kubischen Kristallen erst oberhalb von H_k merklich werden sollte.

[1]) N. H. Frank, ZS. f. Phys. **64**, 650, 1930, Fig. 1.

Für einen zahlenmäßigen Vergleich unseres speziellen Modells für zweiwertige Metalle mit der Erfahrung scheinen bis jetzt nur bei Zn und Cd genügende Daten[1]) vorzuliegen. Hier kann man folgendermaßen vorgehen. Die Formel (4, 05) für die Hallkonstante schreibt sich bei Benutzung der Ergebnisse von § 5:

$$R = -2{,}5\,(x^{2/3} + 0{,}8)\,(4x - 0{,}66)\,\frac{x^{-2/3}}{n} \text{ elst. Einh.} \qquad (6, 03)$$

Hier ist n die Zahl der Atome in Kubikzentimeter. Experimentell findet man nun

Zn: $n = 6{,}6 \cdot 10^{22}$ Cd: $n = 4{,}7 \cdot 10^{22}$

$R = 350 \cdot 10^{-6}$ (elmagn. Einh.) $R = 50 \cdot 10^{-6}$.

Bei beiden Metallen ist der Halleffekt anomal ($R > 0$). Setzt man diese Werte in (6, 03) ein, so findet man

Zn: $x \sim 5 \cdot 10^{-3}$ Cd: $x \simeq 2{,}5 \cdot 10^{-2}$.

Diese kleinen Werte von x deuten an, daß die Krümmung der Energiefläche teilweise sehr erheblich sein muß, so daß es fraglich erscheint, ob unsere Energieformeln (1, 02), (1, 04) den ganzen Bereich darstellen können. Dennoch bleibt keine andere Möglichkeit, als mit diesen Werten zu rechnen. Berechnet man nun nach (4, 02) und (5, 12) den Thomsonkoeffizienten (wobei wir das Glied aus der Abhängigkeit der Stoßzeit von der Geschwindigkeit fortlassen), so findet man

Zn.	Berechnet: $\varrho = 16 \cdot 10^{-6}$ cal/grad Coulomb,	}	($T = 323^0$),
	Beobachtet: $\varrho = 3 \cdot 10^{-6}$ „	}	
Cd.	Berechnet: $\varrho = 9 \cdot 10^{-6}$ „	}	($T = 373^0$),
	Beobachtet: $\varrho = 8 \cdot 10^{-6}$ „	}	

also jedenfalls eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

Auch für die Widerstandsänderung im Magnetfeld findet man vernünftige Resultate. Setzt man für nicht zu starke Felder

$$\frac{\Delta R}{R_0} = B H^2, \qquad (6, 04)$$

so findet man nach (4, 16) und (5, 12) theoretisch für den Koeffizienten B

$$B = 0{,}75 \left(\frac{\tau e}{x c m}\right)^2 = \frac{0{,}75}{H_k^2} = \left(\frac{\tau}{x}\right)^2 \cdot 2{,}3 \cdot 10^{14}. \qquad (6, 05)$$

[1]) Alle hier verwandten Angaben sind dem Landolt-Börnstein, 5. Aufl. entnommen. Siehe insbesondere Ergänzungsband I, S. 666, 680, 1018.

Die empirischen Werte für Zn und Cd geben ein $B \sim 10^{-12}$ für Zimmertemperatur, also einen Wert für $\frac{\tau}{x} \sim 10^{-13}$, der durchaus vernünftig erscheint ($x \sim 10^{-2}$, $\tau \sim 10^{-15}$). Die Größenordnung der Widerstandsänderung wird also vollkommen richtig wiedergegeben, ohne irgendwelche Zusatzhypothesen. Auch hier zeigt sich wieder ein erheblicher Einfluß der besonderen Eigenwertverteilung durch das Auftreten der Konstanten x. [Bei nicht zweiwertigen bzw. nicht kubischen Metallen gilt natürlich auch Formel (4, 16) nicht.] Da unsere ganze Theorie nur oberhalb der Debyetemperatur gilt, ist leider eine Prüfung an dem reichhaltigeren Material für tiefe Temperaturen nicht möglich.

Wenn wir auch, wie mehrfach betont, den zahlenmäßigen Aussagen kein besonderes Gewicht beilegen, so ist doch wohl gezeigt, daß die anomalen Effekte nicht aus dem Rahmen der jetzigen Theorie fallen, sondern daß der Einfluß der individuellen Eigenschaften der Eigenwertverteilung zu ihrer Erklärung durchaus ausreichen dürfte.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls.

Von **L. Farkas** und **S. Levy** in Berlin-Dahlem.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1933.)

Es wurde die Breite und die Intensitätsverteilung in ihrer Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl bei einigen prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls mit einem Perot-Fabry-Interferometer bestimmt.

1. Im violetten Bandensystem[1]) des Aluminiumhydrids zeigen die Linien an den Enden der Zweige sowohl in Emission[2]) als auch in Absorption[3]) anomale Intensitäten und Verbreiterungen. Die Ursache dieser Erscheinungen ist der spontane Zerfall [Prädissoziation][4]) des AlH-Moleküls oberhalb eines bestimmten Energieniveaus. Die durch den spontanen Zerfall des Moleküls bedingte Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustandes äußert sich in der Verbreiterung der Linien. Die Breite nimmt mit steigender Rotationsquantenzahl zu.

Die Theorie fordert für die Form der prädissoziierenden Linien sogenannte Dispersionsverteilung der Intensität[5]), und dabei ist die Wahrscheinlichkeit der Prädissoziation (Linienbreite) von der Rotationsquantenzahl je nach der speziellen Art des spontanen Zerfalls verschieden abhängig[6]). Das Spektrum des Aluminiumhydrids schien geeignet, die Form und Abhängigkeit der Breite prädissoziierender Linien experimentell zu untersuchen, und im folgenden soll über die gewonnenen Ergebnisse berichtet werden.

2. Die experimentelle Anordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Das Spektrum wurde in Emission untersucht; als Lichtquelle diente ein Al-Bogen in H_2-Atmosphäre. Die Lichtquelle bestand aus einer am Motor befestigten

---

[1]) G. Eriksson u. E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925.

[2]) E. Bengtsson, ZS. f. Phys. **51**, 889, 1928; E. Bengtsson u. E. Rydberg, ebenda **59**, 540, 1930.

[3]) E. Hulthén u. R. V. Zumstein, Phys. Rev. **28**, 13, 1926; L. Farkas, ZS. f. Phys. **70**, 773, 1931.

[4]) Siehe zusammenfassender Bericht von G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **10**, 207, 1931.

[5]) Siehe z. B. O. K. Rice, Phys. Rev. **35**, 1538, 1551, 1930.

[6]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928; **62**, 300, 1930.

Aluminiumscheibe von etwa 5 cm Durchmesser und einem an einer Membran verschiebbar angebrachten Aluminiumstift. Der Motor und die Elektroden waren in einer evakuierbaren Apparatur eingebaut. Während des Betriebes des Bogens wurde die Scheibe mit etwa 1000 Touren/Minute in Drehung versetzt und der Bogen durch Anspannen der Membran mit dem Stift gezündet. Diese Konstruktion erwies sich deshalb als sehr zweckmäßig, weil durch sie das lästige „Zusammenbacken" der Elektroden in der Wasserstoffatmosphäre vermieden wurde und der Bogen auch bei höherer Stromstärke längere Zeit mit ziemlich konstanter Lichtintensität brannte. Allerdings war es nötig, durch Regulieren des Stiftes die Bogenlänge (2 mm) konstant zu halten. Die Stromstärke betrug meist etwa 7 bis 8 Amp. und

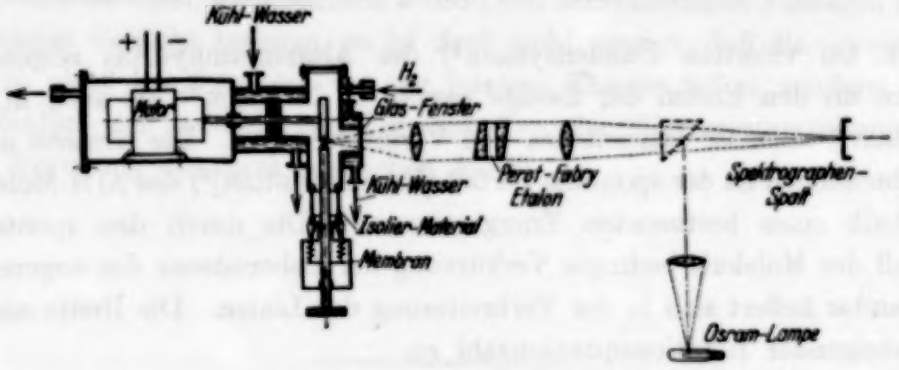


Fig. 1. Versuchsanordnung.

konnte je nach Bedarf zwischen 1 bis 10 Amp. gehalten werden. Als Stromquelle diente Wechselstrom von 220 Volt und 50 Perioden. Wurde der Bogen mit Gleichstrom betrieben, so brannte er sehr unruhig, und auch die Elektroden wurden sehr schnell verbraucht. Der Druck des Wasserstoffs wurde durch zwei Ventile vor und hinter der Lichtquelle im Bogenraum auf den gewünschten Wert eingestellt. Es wurde reinster Elektrolytwasserstoff verwendet, denn Verunreinigungen durch Luft erwiesen sich als sehr störend, und er strömte in langsamem Tempo durch die Lichtquelle.

Zur Auflösung der Linienform wurde die übliche Anordnung von gekreuztem Perot-Fabry- und Prismenspektrographen benutzt.

Das Bogenlicht wurde mit einem Steinheilschen Achromaten von 20 cm Brennweite (die Kollimatorlinse eines großen Steinheilschen Glasspektrographen) parallel gemacht und die Ringe des Perot-Fabry-Etalons mit einem zweiten Steinheilschen Achromaten (von etwa 70 cm Brennweite) auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Als Spektrograph diente ein Steinheilscher 3 Prismen-Spektrograph (Modell GH), der im violetten Bereich eine Dispersion von etwa 8 Å/mm hatte.

Es wurden ausschließlich die Linien der 0, 0-Bande (4241 Å) untersucht. Die Lichtquelle war in diesem Spektralbereich so intensiv, daß eine Belichtung von etwa 10 sec genügte, um die Bande ohne Perot-Fabry zu photographieren. Die Belichtungszeiten bei Zwischenschalten des Perot-Fabry-Etalons lagen gewöhnlich zwischen 3 und 10 Minuten.

Zur Bestimmung der Schwärzungskurve der photographischen Platte wurden bei jeder Aufnahme mit einer Osram-Bandlampe (siehe Fig. 1) durch ein Stufenfilter (direkt am Spalt des Spektrographen angebracht) Schwärzungsmarken hergestellt. Die Expositionszeit für die Schwärzungsmarke war natürlich immer die gleiche wie für die Aufnahme mit dem Perot-Fabry-Etalon und durch Einschalten von passenden Filtern (kathodisch zerstäubtes Platin) so bemessen, daß die Schwärzungsmarken stets ausreichten, um die Maximal- und Minimalschwärzung in dem Perot-Fabry-Ring in Intensitäten umzuwerten. Wir haben uns außerdem überzeugt, daß, falls die Schwärzungsmarken mit dem mit Wechselstrom betriebenen Aluminiumbogen selbst hergestellt wurden, trotz naturgemäßer Schwankungen in der Bogenintensität, sie bei gleicher Belichtungszeit die gleiche Schwärzungskurve ergaben wie die mit Gleichstrom betriebene Osrambandlampe. Die Stufen des Filters wurden mit einem lichtelektrischen Photometer im gefilterten Lichte der Hg-Lampe geeicht.

3. Die Aufnahmen wurden vorwiegend bei drei verschiedenen H_2-Drucken, nämlich bei 15, 50 und 600 mm gemacht; bei jedem Druck wurde der Plattenabstand im Perot-Fabry so lange verändert, bis man eine vollständige Auflösung der gerade untersuchten Linie erreichte. Wir verwendeten 2, 3, 5, 10 und 15 mm dicke Etalons, so daß das ganze Dispersionsgebiet zwischen 0,49 (bei 2 mm Etalon) und 0,065 Å (bei 15 mm Etalon) variierte. Der Plattenabstand von 15 mm reichte auch bei den schmalsten Linien beinahe zur vollständigen Auflösung aus.

In Fig. 2 ist eine Originalaufnahme bei 600 und 2 mm Etalon, nebst einem Spektrum der AlH-Banden (ohne Etalon). In Fig. 3 und 4 sind als Beispiele die mikrophotometrischen Registrierkurven je dreier Ringe der Linien P (15) bei 15 mm und P (21) bei 600 mm dargestellt. Wie man sieht, sind die Linien der Bande 0, 0 abgesehen bei niedriger Rotationsquantenzahl in unserer Dispersion weit genug getrennt und an und für sich wäre bei den Aufnahmen mit Perot-Fabry die Benutzung einer Spaltbreite von einigen Zehntel Millimetern ohne Überlappen der Linien möglich gewesen. Meist arbeiteten wir dennoch mit einem nur 0,1 bis 0,15 mm breiten Spalt, um den in der Gegend der Banden befindlichen kontinuierlichen Untergrund

nach Möglichkeit[1]) zu schwächen. Die Intensität des Kontinuums auf der Aufnahmeplatte ist nämlich der Spaltbreite proportional, während die monochromatische Linienintensität bei vollständig gefülltem Kollimator von dieser (nahezu) unabhängig ist, so daß wir so weit mit der Spaltbreite heruntergegangen sind, daß gerade noch eine Mikrophotometrierung möglich war[2]). Die Abmessung des Photometerspaltes war meistens $0{,}1 \times 0{,}05\,\text{mm}^2$ und es wurden stets drei Ringe der Perot-Fabry-Aufnahme (Übersetzung 1 : 15 bis 1 : 20) und mit gleicher Empfindlichkeit des Photometers die

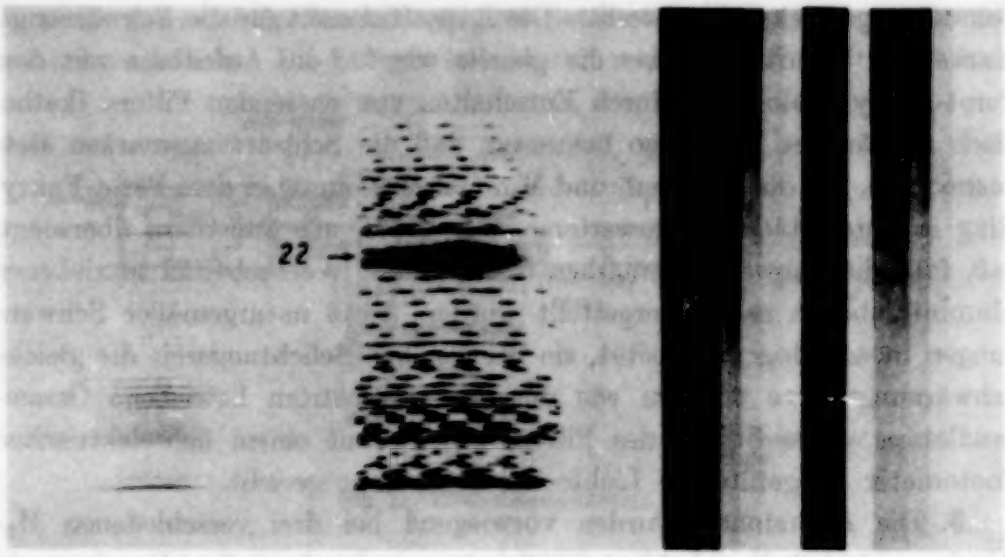


Fig. 2.

Schwärzungsmarken (Übersetzung 1 : 1) photometriert. Wir haben uns durch Ausphotometrieren einer mit demselben Spektrographen aufgenommenen Linie überzeugt, daß das Photometer bei der Spaltdimension $0{,}1 \times 0{,}05\,\text{mm}^2$ die gleiche Registrierkurve der Perot-Fabry-Ringe lieferte wie mit einem normal üblichen Spalt (von etwa $0{,}3 \times 0{,}02\,\text{mm}^2$). Es ist noch zu bemerken, daß wegen der bei Prismenspektrographen nicht zu vermeidenden Krümmung der Linie der Photometerspalt nur den mittleren Ring bis zur minimalen Intensität ausleuchtete, so daß die Photometrierung die zwei äußeren Ringe mit ihrem Intensitätsmaximum lediglich zur Fest-

[1]) Das Kontinuum ist besonders in der Gegend der Linien P (19) bis P (22) sehr stark und stammt von der außerordentlich verbreiterten $H\gamma$-Linie.

[2]) Die Photometrierungen wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von Herrn O. Stenzel ausgeführt. Wir sind Herrn Stenzel zu großem Dank verpflichtet für die sorgfältige Ausführung der schwierigen Photometrierungen.

legung des Dispersionsgebietes des Perot-Fabry-Etalons dienten und nicht mehr der wirklichen Intensitätsverteilung im Ring entsprach.

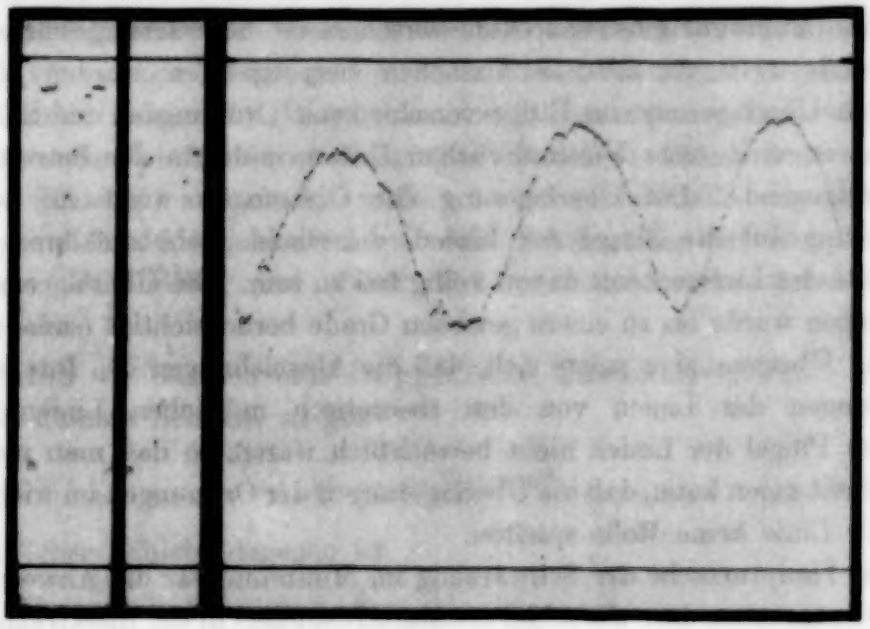


Fig. 3. P (15) bei 15 mm Druck.

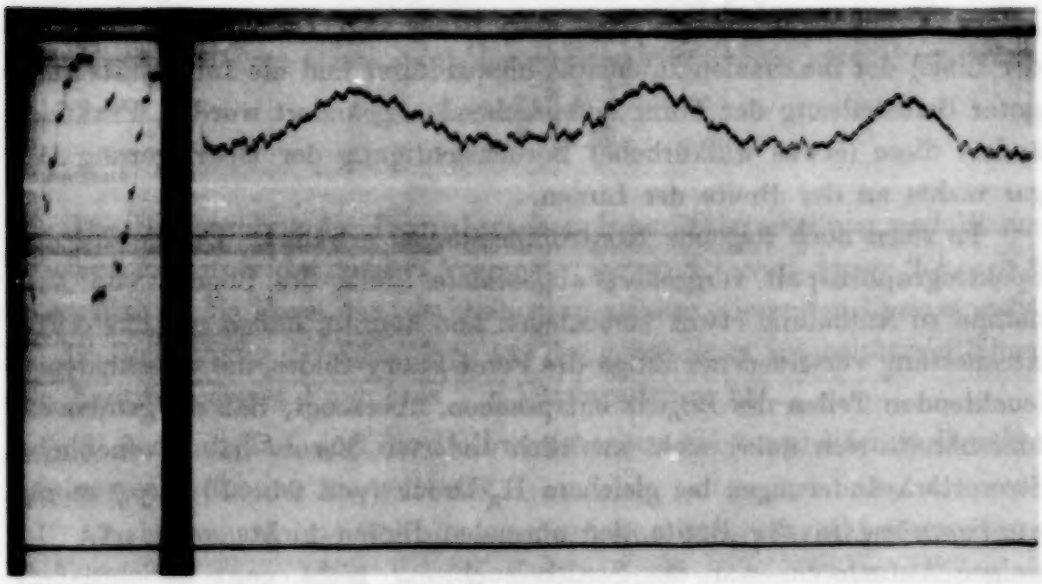


Fig. 4. P (21) bei 600 mm Druck.

Die Auswertung der Registrierkurven geschah in der üblichen Weise durch Umwertung der Photometerausschläge mit Hilfe der Schwärzungs-

kurve der Platte in Intensitäten. Um die wahre Form der zu messenden Linie zu erhalten, mußte die Schwärzungsintensität im Minimum (zwischen zwei Ringen) berücksichtigt werden. Bei unseren Photometerkurven war stets im Minimum eine von Null verschiedene Schwärzung vorhanden, die durch zwei verschiedene Ursachen hervorgerufen werden konnte: 1. durch Überlagerung der Ringe verschiedener Ordnungen, und 2. durch die Anwesenheit eines kontinuierlichen Untergrundes in der betreffenden Spektralgegend. Die Überlagerung der Ordnungen wirkt im wesentlichen nur auf die Flügel der Linien, die etwas „gehoben" erscheinen, die Mitte der Linie scheint davon völlig frei zu sein. Die Überlagerung der Ordnungen wurde bis zu einem gewissen Grade berücksichtigt (siehe weiter unten). Übrigens aber zeigte sich, daß die Abweichungen der Intensitätsverteilungen der Linien von den theoretisch möglichen Linienformen auch im Flügel der Linien nicht beträchtlich waren, so daß man mit Bestimmtheit sagen kann, daß die Überlagerungen der Ordnungen im wichtigen Teil der Linie keine Rolle spielten.

Die Hauptursache der Schwärzung im Minimum war die Anwesenheit eines Kontinuums, das, wie schon erwähnt, besonders in der Spektralgegend von $H\gamma$ und hohem Druck intensiv war. Dieses Kontinuum erhöht alle Intensitätsordinaten und mußte von sämtlichen Intensitäten abgezogen werden. Der Überlagerung der Ordnungen wurde Rechnung getragen, indem zu den Minimalintensitäten etwa 10 bis 15% (je nach der Flachheit der Linie) der maximalen Intensität hinzuaddiert und die Intensitätskurve unter Beibehaltung der Form entsprechend abgeändert wurde. Praktisch ändert diese (etwas willkürliche) Berücksichtigung der Überlagerung fast gar nichts an der Breite der Linien.

Es seien noch folgende Kontrollmessungen erwähnt. Da die auf den Spektrographenspalt vergrößert abgebildete Stelle des Bogens von Aufnahme zu Aufnahme etwas verschieden sein konnte, haben wir uns durch Ausmessung verschiedener Ringe des Perot-Fabry-Bildes, die verschiedenen leuchtenden Teilen des Bogens entsprachen, überzeugt, daß die gemessene Linienbreite sich dabei nicht merklich änderte. Ferner haben erhebliche Stromstärkeänderungen bei gleichem H_2-Druck (von 2 bis 10 Amp.) merkwürdigerweise in der Breite der normalen Linien nichts geändert. In einigen Aufnahmen war die Spaltbeleuchtung nicht ganz gleichmäßig. Bei diesen Aufnahmen haben wir nach Auswertung der Schwärzungen den Intensitätsverlauf korrigiert, wobei der Anstieg der Intensität längs des Spaltes auf der kleinen Strecke eines Interferenzringes linear vorausgesetzt wurde.

Als erstes haben wir die Intensitätsverteilung und Breite derjenigen Aluminiumhydridlinien zu ermitteln versucht, bei denen weder in Absorption noch in Emission merkliche Anomalitäten beobachtet worden sind. Diese sind alle Linien, deren oberer Termwert kleiner ist als F' (17). Zur Messung der Linienform besonders geeignet sind begleiterfreie P-Linien. Diese normalen Linien müssen theoretisch eine Dopplersche Intensitätsverteilung (der unendlich dünnen oder endlich dicken Schicht) aufweisen, wobei die experimentelle Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten und die Bestimmung der Dopplerbreite erst die Behandlung der durch Prädissoziation verbreiterten Linien ermöglicht.

Haben wir nämlich eine Dopplersche Intensitätsverteilung der unendlich dünnen Schicht, so gilt

$$J(\nu) = e^{-\beta^2(\nu-\nu_0)^2}. \tag{1}$$

In endlicher Schicht dagegen ist

$$J(\nu) = e^{-Ce^{-\beta^2(\nu-\nu_0)^2}}, \tag{2}$$

wobei

$$C = \frac{2\varepsilon^2}{m\nu_0}\frac{1}{\bar{q}}\,l\mathfrak{N}, \quad \beta = \frac{2c}{\sqrt{\pi}\,\nu_0\bar{q}} \tag{3}$$

und

$$\bar{q} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \tag{4}$$

bedeutet.

Die Bestimmung der Dopplerschen Intensitätsverteilung verhilft uns also zur Kenntnis der beiden Parameter $\bar{q}$ und $\mathfrak{N}l$, von denen $\mathfrak{N}l = Nfl$ wesentlich in die Form der (verbreiterten) prädissoziierenden Linie eingeht, da die Berechnung der Dämpfung aus der gemessenen Intensitätsverteilung die Kenntnis dieses Produktes zur Voraussetzung hat.

In der Tabelle 1 sind die Halbwertsbreiten bei verschiedenen Drucken der normalen Linien angegeben.

Alle Linien in der Tabelle 1 haben eine Dopplersche Intensitätsverteilung der unendlich dünnen Schicht und in den Fig. 5 sieht man, daß die gemessene Intensitätsverteilung der Linie P (15) bei 600 mm H_2-Druck weitgehend mit der theoretischen Kurve übereinstimmt. Dasselbe gilt auch für den Druck von 15 mm. Die Halbweiten zeigen keinerlei Gang mit der Rotationsquantenzahl und aus den Halbweiten

ergibt sich als Mittelwert verschiedener Linien und verschiedener Aufnahmen:

bei 15 mm eine Dopplertemperatur von $T = 2300^0$ abs.,
„ 600 „ „ „ „ $T = 4700^0$ „ [1]).

Als obere Grenze für das Produkt $\mathfrak{N}l$ ergibt sich für alle Drucke $7{,}5 \cdot 10^{11}$; bei diesem Wert würde die gemessene Intensitätsverteilung noch innerhalb der Fehlergrenze mit der Dopplerverteilung einer unendlich dünnen Schicht übereinstimmen. Bei 15 mm Druck wurde diese aus der Dopplerschen Intensitätsverteilung der Einzellinie bestimmte Temperatur mit der Temperatur verglichen, die aus dem Intensitätsverlauf eines Zweiges in der Bande auf Grund des Boltzmannschen Verteilungsgesetzes zu erwarten ist.

Tabelle 1.

Druck mm	Linie	Etalon mm	Ganze Halbweite (Dopplerbreite) Å	Druck mm	Linie	Etalon mm	Ganze Halbweite (Dopplerbreite) Å
15	P(15)	15	0,026	600	P(15)	10	0,042
50	P(11)	15	0,027		P(15)	10	0,043
	P(15)	15	0,026		P(15)	10	0,039
	P(17)	10	0,036		P(16)	10	0,042
	P(18)	10	0,030		P(17)	10	0,042
					P(18)	10	0,038

Die integrale Intensität der P-Linien bei der Temperatur T als Funktion der Rotationsquantenzahl wird durch folgende Formel wiedergegeben[2]):

$$J_j = \frac{j+2}{2} e^{-\frac{j(j+1)B}{kT}} \tag{5}$$

Das Intensitätsmaximum liegt bei 15 mm H_2-Druck bei $P(12)$ und daraus folgt aus der theoretischen Formel

$$j + \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{k}{hc}\frac{T}{2B}} \tag{6}$$

mit $j = 11$ und $B = 6{,}396$ ($^1\Pi$-Zustand), eine Temperatur von 2430^0 abs.

[1]) Wir haben uns davon überzeugt, daß die Intensitätsverteilung dieser Linien nicht durch Überlagerung einer Dopplerverteilung von niedriger Temperatur plus einer Stoßdämpfung [gemäß Formel (7), S. 205] dargestellt werden kann. Die Stoßdämpfung, die mit der Fehlergrenze der Messungen verträglich ist, ist nämlich so klein, daß sie keine wesentliche Rolle bei den beobachteten Linienbreiten spielen kann.

[2]) Siehe z. B. Handb. d. Phys. XXI, S. 526; j und B beziehen sich auf den oberen Zustand.

Die gute Übereinstimmung der „Dopplertemperatur" mit der Temperatur, die die Boltzmannsche Verteilung auf die einzelnen Rotationsniveaus regelt, ist überraschend und zeigt, daß in unserem Falle in weitgehendem Sinne von einer echten Temperatur des leuchtenden Gasraums gesprochen werden kann[1]). Im allgemeinen wird natürlich die „Anregungstemperatur" von der translatorischen abweichen, und auch in unserem Falle zeigt der Vergleich des theoretischen Intensitätsverlaufs des P-Zweiges mit der experimentell gefundenen in Fig. 7, daß die Intensität von $P(16)$, $P(17)$ und $P(18)$ schon merklich von der theoretischen abweicht, die

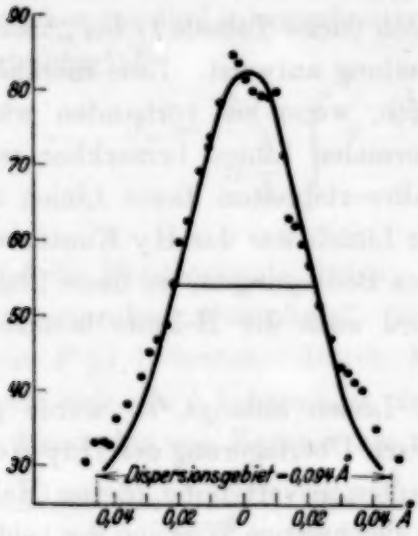


Fig. 5.
Dopplerverteilung der Linie $P(15)$ bei 600 mm.

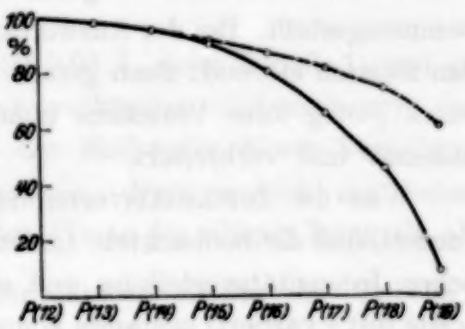


Fig. 6.
—— Experimentelle J. V.
– – – Theoretische J. V.

Intensität der Linie $P(19)$ ist sogar praktisch null bei 15 mm Druck. Dies zeigt deutlich, daß die mechanischen Vorgänge (Stöße von Molekülen untereinander und mit Elektronen) bei diesem Druck nur bei den Rotationsniveaus mit normaler Lebensdauer ausreichen, um ein vollständiges Temperaturgleichgewicht herzustellen. Die „Besetzung" der oberen Zustände der Linien $P(17)$, $P(18)$ usw. ist augenscheinlich geringer als die der Linien mit normaler Intensität, und es ist klar, daß diese Niveaus schon kürzere Lebensdauer haben als die oberen Zustände der Linien mit normaler

[1]) Eine analoge genaue Kontrolle der Dopplertemperatur durch die Bestimmung des Intensitätsmaximums bei hohem Druck wurde nicht durchgeführt; denn einzelne Linien sind in diesem Falle durch Überlagerungen in ihrer Intensität verfälscht. Soweit man aber sehen kann, liegt das Intensitätsmaximum in der Gegend von P (15) bis P (16), was mit der höheren Dopplertemperatur bei 600 mm im Einklang ist.

(der Dopplertemperatur entsprechender) Intensität[1]). Die Verkürzung der Lebensdauer dieser „schwachen" Linien ist aber noch nicht so groß, daß sie in der Linienform sichtbar wäre. (Prädissoziationsbreite viel kleiner als die Dopplerbreite.) Die Untersuchung der AlH-Banden in Absorption zeigte auch das gleiche Bild, nämlich die Überdeckung der durch die Verkürzung der Lebensdauer bedingten Verbreiterung durch die Dopplerbreite bis zur Rotationsquantenzahl $P(19)$[2]).

Deutliche Verbreiterung zeigen die Linien $P(20)$, $P(21)$, $P(22)$. Diese Linien kommen jedoch erst bei hohem Druck zum Vorschein[3]). Daß ihre Verbreiterung an sich druckunabhängig ist, sieht man daraus, daß die Intensitätsverteilung aller übrigen Linien (siehe Tabelle 1) bei gleichen Druckbedingungen eine reine Dopplerverteilung aufweist. Eine merkliche Verbreiterung durch Stoßdämpfung müßte, wenn sie vorhanden wäre, auch an der Intensitätsverteilung der normalen Linien bemerkbar sein.

In Tabelle 2 sind die gemessenen Halbwertsbreiten dieser Linien zusammengestellt. Bei der Auswertung dieser Linien war das $H\gamma$-Kontinuum am meisten störend; denn gerade unter den Bedingungen, wo diese Linien stark genug zum Vorschein kommen, wird auch die H-Linie besonders intensiv und verbreitert.

Was die Intensitätsverteilung dieser Linien anlangt, so wurde gefunden, daß die beobachtete Linienform durch Überlagerung der Dopplerschen Intensitätsverteilung und einer Dispersionsverteilung (deren Halbweite mit j variiert) zustande kommt. Die gleichzeitige Wirkung der beiden

---

[1]) Eine reelle Abweichung der Intensität der Linien $P(16)$ usw. von der theoretisch geforderten bleibt im wesentlichen auch dann bestehen, wenn man die experimentell gefundene Intensitätsverteilung des P-Zweiges mit einer anderen Temperatur (die weder mit der Lage des Maximums noch mit der Dopplertemperatur im Einklang ist) darzustellen versucht. Aus der Abbruchstelle des P-, Q- und R-Zweiges bei niederem Druck wurde in der Bande (0, 0) als Prädissoziationsgrenze 25252 cm^{-1} angenommen, die Intensitätsabweichung, die offenbar empfindlicher den Beginn eines Zerfalls anzeigt, führt zu einem Wert, der zwischen 24706,8 cm^{-1} ($j' = 14$) und 24878,5 cm^{-1} ($j' = 15$) liegen muß. Die „Abbruchstelle" in der 1, 0- und 1, 1-Bande liegt bei 24845,7 cm^{-1}, aber es ist zu erwarten, daß auch dieser Wert etwas niedriger ausfällt, falls man die Prädissoziationsgrenze auf Grund der Abweichung der Intensität von der „theoretischen" bestimmen würde. Auf Grund dieser Ergebnisse erniedrigt sich etwas die Dissoziationswärme des AlH-Moleküls auf etwa 24800 cm^{-1}.

[2]) Die Linie $P(19)$ konnte nicht ausgemessen werden, denn sie fällt nahezu zusammen mit der Luftlinie 4325,67 Å, die auch bei sorgfältigster Reinigung des Wasserstoffs störend anwesend war.

[3]) Dieser Druckeffekt findet nur in Emission statt. Über die Ursache des Druckeffektes sind in der zitierten Arbeit von L. Farkas einige Bemerkungen enthalten.

Tabelle 2. Druck bei allen Aufnahmen 600 mm.

Linie	Etalon mm	Ganze gemessene Halbwertsbreite Å	Halbwertsbreite der reinen Prädissoziation Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Lebensdauer des oberen Zustandes in sec
$P(20)$	5	0,049	0,012	0,066	$5 \cdot 10^{-10}$
$P(20)$	5	0,043	0,010	0,063	$6 \cdot 10^{-10}$
$P(21)$	3	0,10	0,075	0,416	$8 \cdot 10^{-11}$
$P(21)$	2	0,090	0,070	0,388	$8{,}6 \cdot 10^{-11}$
$P(21)$	2	0,090	0,070	0,388	$8{,}6 \cdot 10^{-11}$
$P(22)$	2	0,14	0,13	0,720	$4{,}6 \cdot 10^{-12}$
$P(22)$	2	0,14	0,13	0,720	$4{,}6 \cdot 10^{-12}$

Ursachen für die Linienverbreiterung ergibt theoretisch folgende Intensitätsverteilung[1] [2]):

$$J_\nu = \frac{2 J_{\nu_0}}{\pi \frac{\vartheta}{\delta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{2x}{\delta}\right)^2 \ln 2} \frac{dx}{1 + \left(\frac{2}{\vartheta}(\nu - \nu_0 - x)\right)^2}, \qquad (7)$$

wo δ die Dopplerbreite (bei uns im Mittel 0,04 Å, siehe Tabelle 1) und ϑ_j die reziproke „Dämpfung" (infolge der verkürzten Lebensdauer) der Linie $P(j)$ bedeutet. Durch Messung der Halbweite dieser Verteilung lassen sich, da δ bekannt ist, die ϑ_j ermitteln. Dies geschieht am besten an Hand der von Zemansky tabellierten Werte des obigen Integrals als Funktion von $\frac{\nu - \nu_0}{\delta}$ und $\frac{\delta}{\vartheta_j}$. In der fünften Spalte der Tabelle 2 sind die Halbweiten der reinen Dispersionsverteilung nach Elimination der Dopplerbreite angegeben. Fig. 7 zeigt an der Linie $P(21)$ die gute Übereinstimmung der beobachteten Intensitätsverteilung mit der aus dem Zusammenwirken der Dopplerschen und Dispersionsverteilung berechneten Werte.

---

[1]) Siehe z. B. Zemansky, Phys. Rev. **36**, 232, 1930.

[2]) Diese Intensitätsverteilung gilt nur für eine unendlich dünne Schicht. Bekanntlich verändert sich aber die Breite bei der Dispersionsverteilung infolge von Schichtverbreiterung empfindlicher als bei einer Dopplerverteilung, so daß nicht ohne weiteres auf Grund der Befunde bei den Linien mit Dopplerscher Intensitätsverteilung auch in diesem Falle eine praktisch unendlich dünne Schicht angenommen werden darf. Es zeigt sich aber, daß selbst mit dem maximal zulässigen Wert für $\mathfrak{N} l = 7{,}5 \cdot 10^{11}$ (siehe S. 202) aus der Formel

$$J_{\nu\,\text{endlich}} = e^{-\frac{\mathfrak{N} l e^2}{m c \vartheta_j \left\{4\left(\frac{\nu - \nu_0}{\vartheta_j}\right)^2 + 1\right\}}}$$

(nach Eliminierung der Dopplerbreite) sich nicht sehr verschiedene ϑ_js ergeben, wie ohne Berücksichtigung etwaiger Schichtverbreiterung.

In Fig. 8 ist j die Halbwertsbreite der Prädissoziation im Wellenlängenmaß ($d\lambda$) als Funktion von j dargestellt, und man sieht deutlich das rapide Ansteigen der Breite mit zunehmender Rotationsquantenzahl. Diese

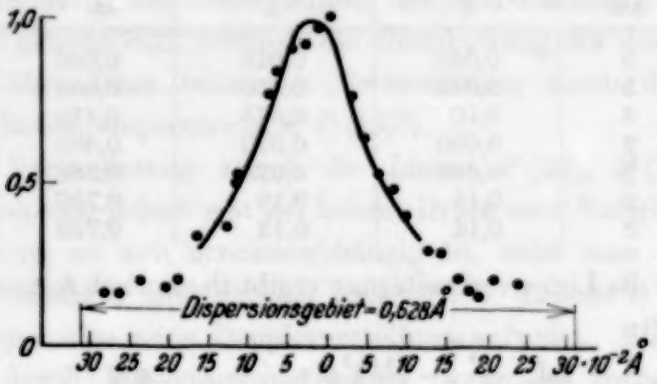


Fig. 7.

experimentell ermittelten Linienbreiten bieten nun eine Unterlage zur Prüfung der theoretischen Formeln, die für die Abhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit von der Rotationsquantenzahl berechnet worden sind.

Von den verschieden möglichen Prädissoziationsmechanismen kommt beim AlH aller Wahrscheinlichkeit nach nur ein Zerfall durch Rotation in Frage (Fall III in Herzbergs „Bericht", siehe ebenda die Argumente für den Rotationszerfall beim AlH), so daß wir den für diesen Fall gültigen Kronig-Mueller schen[1])[2]) Ausdruck heranziehen müssen. Dieser lautet:

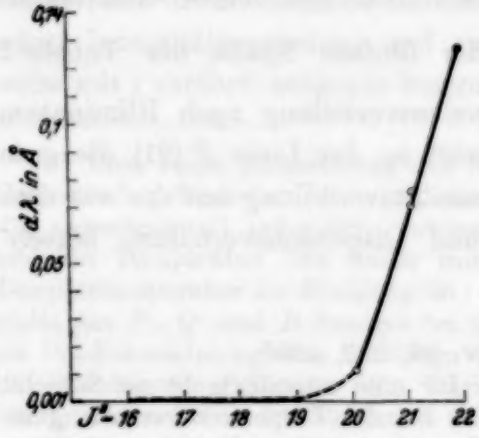


Fig. 8.

$$\Delta\nu = \frac{h\omega}{\pi}\, e^{-\frac{4\pi}{h}\int_{\varrho_1}^{\varrho_2}\sqrt{2\mu(V_j - E_0)}\,d\varrho}, \qquad (8)$$

wobei ω die Kernschwingungsfrequenz, $V_j = V(\varrho) + \dfrac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2\varrho^2\mu}$ und E_0 die Energie des instabilen Zustandes für den Kernabstand $\varrho = \infty$ bedeutet. Die Integration ist zwischen denjenigen ϱ-Werten zu erstrecken, bei denen $V_j = E_0$ wird, während zwischen diesen Werten $V_j > E_0$ ist.

---

[1]) R. de L. Kronig, l. c., 2. genauere Formel von G. Mueller, ZS. f. Phys. **79**, 595, 1932.

[2]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **80**, 514, 1933.

Dieser Ausdruck für die Zerfallswahrscheinlichkeit ergab beim HgH, wo ähnlich dem AlH ein Rotationszerfall vorliegt, mit dem Experiment sehr gute Übereinstimmung. Beim HgH kennt man nämlich genau die Potentialkurve V_j, und man kann das Integral im Exponenten auswerten. Der Vergleich konnte allerdings nur bei einzelnen diffusen Linien ausgeführt werden. Im Falle des AlH ist die Konstruktion der Potentialkurven leider noch nicht durchgeführt[1]), so daß zur Zeit ein entsprechender Vergleich des experimentellen Materials mit den theoretisch zu erwartenden Werten nicht möglich ist. Die Größenordnung der Breiten und der Anstieg entsprechen aber etwa demselben Verlauf, der für die nacheinanderfolgenden Rotationszustände beim HgH auf Grund der obigen Formel (8) berechnet worden ist.

Herrn Prof. R. Ladenburg danken wir herzlichst auch an dieser Stelle für die kritische Durchsicht unseres Manuskriptes.

---

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* In einer inzwischen erschienenen Notiz von E. Hulthén und R. Rydberg, Nature **131**, 471, 1933 sind einige Potentialkurven des AlH-Moleküls angegeben. Soweit man aus ihren bis jetzt mitgeteilten Ergebnissen sieht, ist die gemessene Breite anscheinend mit den theoretisch zu erwartenden im Einklang.

Über die diamagnetische Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls.

Von **Kôtarô Honda** und **Tokutarô Hirone** in Sendai, Japan.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. April 1933.)

Die Verfasser berechneten den von thermischer Drehung herrührenden Paramagnetismus zweiatomiger Moleküle, insbesondere des Wasserstoffs. Es ist sehr bemerkenswert, daß die so entstehende paramagnetische Suszeptibilität unabhängig von der Temperatur ist. Die Summe dieser und der Van Vleckschen diamagnetischen Suszeptibilität stimmt sehr gut mit den experimentellen Werten überein.

Die Struktur des Wasserstoffmoleküls ist verhältnismäßig genau bekannt; auch ihre diamagnetische Suszeptibilität ist sehr genau bestimmt worden. Es ist daher sehr interessant, die theoretische magnetische Suszeptibilität mit der beobachteten zu vergleichen. Dies ist schon oft versucht worden: Wang[1]) hat die diamagnetische Suszeptibilität wellenmechanisch behandelt und für die Mol-Suszeptibilität den Wert $-4{,}71 \cdot 10^{-6}$ erhalten. Unter Berücksichtigung des Vorhandenseins höherer Energieniveaus haben Van Vleck und Frank[2]) einen anderen Wert, nämlich $-4{,}20 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Diese beiden Zahlenwerte sind jedoch größer als die experimentellen Werte $-3{,}98 \cdot 10^{-6}$ von T. Soné[3]) und $-3{,}94 \cdot 10^{-6}$ von Willis und Hector[4]). Wie unten gezeigt, wird diese Abweichung durch den Paramagnetismus erklärt werden, welcher durch die thermische Drehung des Wasserstoffmoleküls verursacht wird. Das durch die thermische Drehung des Moleküls hervorgerufene magnetische Moment ist gegeben durch:

$$\mu = \tfrac{1}{2}\omega \sum_i e_i d_i^2, \qquad (1)$$

wo ω die Winkelgeschwindigkeit thermischer Drehung, e_i die Ladungen der Kerne und Elektronen und d_i ihre Entfernungen von der Drehungsachse bedeuten. Dies magnetische Moment gibt die paramagnetische Suszeptibilität durch die Einwirkung des magnetischen Feldes an und muß daher bei der Berechnung des theoretischen Wertes der diamagnetischen Suszeptibilität in Rechnung gezogen werden.

---

[1]) S. C. Wang, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 798, 1927.
[2]) J. H. Van Vleck u. A. Frank, ebenda **15**, 539, 1929.
[3]) T. Soné, Phil. Mag. **39**, 305, 1920.
[4]) A. P. Willis u. L. G. Hector, Phys. Rev. **23**, 209, 1924.

In Fig. 1 bedeuten N_1 und N_2 die beiden Kerne des Wasserstoffmoleküls und JJ' die Drehungsachse, um welche die Drehung mit der Winkelgeschwindigkeit ω stattfindet. Mit Hilfe der Bezeichnung s_1 und s_2 für die Entfernungen beider Elektronen E_1 und E_2 von dieser Achse ergibt sich das magnetische Moment zu

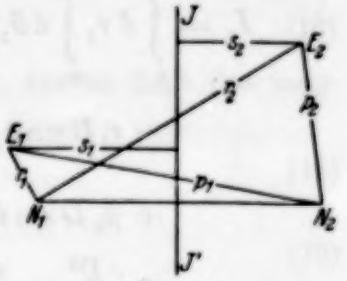


Fig. 1.

$$\mu = \omega e \left\{ \frac{1}{2} \int (s_1^2 + s_2^2)\, \Psi\, \overline{\Psi}\, \mathrm{d}v_1\, \mathrm{d}v_2 - \frac{D^2}{4} \right\}, \qquad (2)$$

wobei e die Ladung des Elektrons und D die Entfernung zwischen beiden Kernen bedeuten. Die Wellenfunktion Ψ des Wasserstoffmoleküls in (2) wird von Wang[1]) in der Form

$$\Psi = A \left\{ e^{-b(r_1 + p_2)} + e^{-b(r_2 + p_1)} \right\} \qquad (3)$$

gegeben, hierin bedeuten r_1, p_1 und r_2, p_2 die Entfernungen der Elektronen E_1 und E_2 von beiden Kernen. Die Konstante b beträgt $1{,}166/a_0$, wo a_0 der Halbmesser der einquantigen Bohrschen Bahn ist. Der Wert der Proportionalitätskonstante A in (3) ist aus der Normalierungsbedingung

$$\int \Psi\, \overline{\Psi}\, \mathrm{d}v_1\, \mathrm{d}v_2 = 1 \qquad (4)$$

zu bestimmen. Man erhält

$$A^2 = 3{,}818 \cdot 10^{48}. \qquad (5)$$

Die Berechnung des Integrals in (2) geschieht folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
&\int (s_1^2 + s_2^2)\, \Psi\, \overline{\Psi}\, \mathrm{d}v_1\, \mathrm{d}v_2 \\
&= A^2 \int (s_1^2 + s_2^2) \left\{ e^{-2b(r_1 + p_2)} + e^{-2b(r_2 + p_1)} + 2\, e^{-b(r_1 + p_1 + r_2 + p_2)} \right\} \mathrm{d}v_1\, \mathrm{d}v_2 \\
&= 2A^2 \int (s_1^2 + s_2^2) \left\{ e^{-2b(r_1 + p_2)} + e^{-b(r_1 + p_1 + r_2 + p_2)} \right\} \mathrm{d}v_1\, \mathrm{d}v_2 \\
&= 2A^2 (I_1 + I_2),
\end{aligned}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned}
I_1 &= \int (s_1^2 + s_2^2)\, e^{-2b(r_1 + p_2)}\, \mathrm{d}v_1\, \mathrm{d}v_2, \\
I_2 &= \int (s_2^2 + s_2^2)\, e^{-b(r_1 + p_1 + r_2 + p_2)}\, \mathrm{d}v_1\, \mathrm{d}v_2.
\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Durch Einführung der Polarkoordinaten

für Elektron E_1 . . . . $r_1 \vartheta_1 \varphi_1$ (Ursprung an N_1),

für Elektron E_2 . . . . $p_2 \vartheta_2 \varphi_2$ (Ursprung an N_2)

[1]) S. C. Wang, l. c.

wird I_1, wie unten gezeigt, vereinfacht:

$$I_1 = \int_0^\infty \mathrm{d}\,r_1 \int_0^\pi \mathrm{d}\,\vartheta_1 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\varphi_1 \int_0^\infty \mathrm{d}\,p_2 \int_0^\pi \mathrm{d}\,\vartheta_2 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\varphi_2 \Big\{\Big(r_1^2 \sin^2\vartheta_1 + \frac{D^2}{4} - r_1 D \sin\vartheta_1 \sin\varphi_1\Big) + \Big(p_2^2 \sin\vartheta_2 + \frac{D^2}{4} + p_2 D \sin\vartheta_2 \sin\varphi_2\Big)\Big\} e^{-2b(r_1+p_2)} r_1^2 \sin\vartheta_1\, p_2^2 \sin\vartheta_2$$
$$= \pi^2 \Big(\frac{D^2}{2b^6} + \frac{4}{b^8}\Big). \tag{7}$$

Für das Integral I_2 werden elliptische Koordinaten eingeführt[1]):

für Elektron E_1 . . . . $\varrho_1\,\mu_1\,\varphi_1$,
für Elektron E_2 . . . . $\varrho_2\,\mu_2\,\varphi_2$;

folglich

$$e^{-b(r_1+p_1+r_2+p_2)} = e^{-bD(\varrho_1+\varrho_2)},$$
$$s_1^2 = \frac{D^2}{4}\{\varrho_1^2\mu_1^2 - (\varrho_1^2-1)(\mu_1^2-1)\sin^2\varphi_1\},$$
$$s_2^2 = \frac{D^2}{4}\{\varrho_2^2\mu_2^2 - (\varrho_2^2-1)(\mu_2^2-1)\sin^2\varphi_2\},$$
$$\mathrm{d}v_1\,\mathrm{d}v_2 = \frac{D^6}{64}(\varrho_1^2-\mu_1^2)(\varrho_2^2-\mu_2^2)\,\mathrm{d}\varrho_1\,\mathrm{d}\mu_1\,\mathrm{d}\varphi_1\,\mathrm{d}\varrho_2\,\mathrm{d}\mu_2\,\mathrm{d}\varphi_2,$$

und die Integralgrenzen sind

für ϱ_1 und ϱ_2 . . . . $1 \to \infty$,
für μ_1 und μ_2 . . . . $-1 \to +1$,
für φ_1 und φ_2 . . . . $0 \to 2\pi$;

folglich wird I_2 in der Form

$$I_2 = \frac{\pi^2 D^6}{5760\,b^2}\Big\{64 + \frac{896}{bD} + \frac{5618}{(bD)^2} + \frac{19574}{(bD)^3} + \frac{40512}{(bD)^4} + \frac{46080}{(bD)^5} + \frac{24576}{(bD)^6}\Big\} e^{-2bD} \tag{8}$$

gegeben.

Nun können wir den Zahlenwert des magnetischen Momentes in der Form (2) berechnen. Bedeutet I das Trägheitsmoment des Moleküls, so können wir mit Hilfe des Gleichverteilungssatzes der Energie die Beziehung

$$\tfrac{1}{2} I\omega^2 = kT \tag{9}$$

erhalten.

---

[1]) F. Neumann, Theorie des Potentials und der Kugelfunktionen (1887), Kapitel 14.

Hori[1]) hat I aus spektroskopischen Daten berechnet und bekommt $4{,}67 \cdot 10^{-41}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$, also ergibt sich ω zu

$$\omega = 2{,}41 \cdot 10^{13} \sqrt{T}. \qquad (10)$$

Nach der Wangschen Theorie ist $D = 1{,}406\, a_0$, daraus folgt das magnetische Moment

$$\mu = 1{,}54 \cdot 10^{-23} \sqrt{T}; \qquad (11)$$

oder für ein Gramm-Mol

$$M = L\,\mu = 9{,}31 \sqrt{T}, \qquad (12)$$

wobei L die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Also ergibt sich die paramagnetische Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls zu

$$\chi_{\mathrm{mol.}} = \frac{M^2}{3\,R\,T} = 3{,}5 \cdot 10^{-7}. \qquad (13)$$

Es ist sehr bemerkenswert, daß $\chi_{\mathrm{mol.}}$ von der Temperatur unabhängig ist. Diese Tatsache beruht darauf, daß die Winkelgeschwindigkeit und daher das magnetische Moment mit der Temperatur zunehmen und daß auch die thermische Anregung gleichzeitig zunimmt, so daß die Orientierung der Elementarmagnete in die Richtung des Feldes in gleichem Maße gestört wird.

Es ist zu betonen, daß der Paramagnetismus dieser Art für jedes zweiatomige Molekül berücksichtigt sein sollte. Die beobachtete diamagnetische Suszeptibilität wird durch die Summe dieser paramagnetischen und der Van Vleckschen diamagnetischen Suszeptibilität gegeben, d. h.

$$\chi_{\mathrm{mol.}} = -4{,}20 \cdot 10^{-6} + 0{,}35 \cdot 10^{-6} = -3{,}85 \cdot 10^{-6},$$

wobei die experimentellen Werte

$$\chi_{\mathrm{mol.}} = -3{,}99 \text{ und } 3{,}94 \cdot 10^{-6}$$

sind. Ersichtlich wird die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten hiermit erheblich verbessert.

---

[1]) T. Hori, ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927.

Über den Einfluß von oberflächlichen Ladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlechtleitenden Substanzen.

Von **A. D. Goldhammer** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1933.)

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß bei den elektrostatischen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von schlechtleitenden Substanzen (z. B. Bernstein) die oberflächlichen Ladungen die Ergebnisse stark beeinflussen und sogar zu Strömen mit falschem Vorzeichen Anlaß geben können. Diese Fehlerquelle läßt sich durch passende Form der Proben, Elektroden und Schutzringe vollkommen eliminieren.

Bei den zahlreichen Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit von schlechtleitenden Substanzen, die im hiesigen Institut ausgeführt worden waren, stellte es sich heraus, daß solche Messungen sehr stark von dem Zustand der Oberfläche der Proben abhängen. Die elektrischen Ladungen vom Augenblick des Schließens des Stromes an, breiten sich allmählich auf der Oberfläche aus und wirken influenzierend auf die Elektrode, die mit dem Elektrometer verbunden ist. Dadurch kann ein scheinbarer Strom durch das Dielektrikum vorgetäuscht sein. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, hat A. Joffé vorgeschlagen, dem zu untersuchenden Präparat eine bestimmte Form zu geben. Der Verfasser hat auch bei den Beobachtungen von Einsatzströmen in NaCl[1]) den Einfluß von kriechenden Ladungen auf der Oberfläche feststellen können, der den richtigen Tatbestand völlig verzerrte.

Nun ist vor kurzem in dieser Zeitschrift eine Arbeit erschienen[2]), die über ein ganz merkwürdiges Verhalten von natürlichem Bernstein im elektrischen Felde berichtet. Die Verfasserin hat nämlich folgende Tatsachen beobachtet: 1. Eine Stromverminderung im Bernstein bis auf den Wert 0, die von einer darauffolgenden Umkehr der Richtung des Stromes begleitet ist; 2. denselben Sachverhalt bei dem Polarisationsstrom und 3. fast dieselbe Leitfähigkeit von Bernstein bei 20° C und der Temperatur der flüssigen Luft.

Solche Erscheinungen widersprechen vollkommen allem, was wir über die Leitfähigkeit der Dielektrika wissen. Deshalb war von Anfang an zu

---

[1]) ZS. f. exper. und theor. Phys. (russisch) **2**, 283, 296, 1932, Heft 4.
[2]) F. Seidl, ZS. f. Phys. **76**, 565, 1932.

vermuten, daß es sich hier um die nicht berücksichtigte Wirkung von oberflächlichen Ladungen handelt. Um diese Annahme zu prüfen, habe ich nach Anregung von Herrn Akad. A. Joffé einige Versuche ausgeführt, über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

Zuerst wurden aus gepreßtem Bernstein drei Proben hergestellt, deren Formen aus Fig. 1 zu ersehen sind. Die Elektroden und Schutzringe waren aus kolloidalem Graphit (Aquodak).

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mittels eines Hoffmannschen Duantenelektrometers mit der Empfindlichkeit von etwa $5 \cdot 10^{-14}$ Coulomb

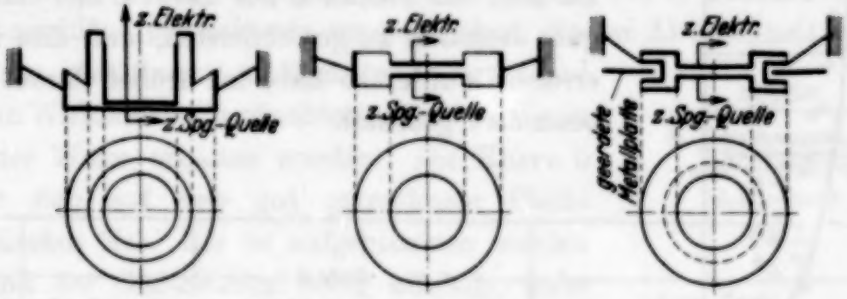


Fig. 1.

pro Skalenteil. Alle nötigen Vorsichtsmaßregeln, die bei den elektrometrischen Messungen notwendig sind, waren selbstverständlich erfüllt.

Schon nach den ersten Meßreihen konnte ich zwei Tatsachen feststellen: 1. Während mit der Probe 1 und 3 die Messungen gut reproduzierbar sind, beobachtet man bei der Probe 2 eine Streuung der Beobachtungspunkte, die weit aus den Grenzen der möglichen Meßfehler herausfallen. Dabei sind die gemessenen Stromstärken immer größer als die mit der Probe 3 erhaltenen. Fig. 2 gibt über das Gesagte Rechenschaft. 2. In den ersten Minuten nach Anlegen der Spannung sind die Stromwerte im gepreßten Bernstein um eine Größenordnung kleiner als die von F. Seidl gemessenen.

Daraus war zu schließen, daß die oberflächlichen Bedingungen beim gepreßten Bernstein nicht sehr dazu geeignet sind, den erwarteten Effekt in starkem Maße hervortreten zu lassen. Deshalb ging ich zu dem natürlichen Bernstein über, der mir aber nur in Form von dünnen Platten zur Verfügung stand. Deswegen wurden die Proben in gewöhnlicher Weise mit Graphit- oder Aquodakelektroden versehen (Fig. 3) und auf ihre Leitfähigkeit untersucht.

Die Diskrepanz von einzelnen Beobachtungsreihen an einer und derselben Platte untereinander (im Laufe von Tagen und Wochen) und zwischen

den Ergebnissen an verschiedenen Proben (trotzdem sie manchmal aus ein und demselben Stück geschnitten waren) betrug jetzt zuweilen 1000% und stand sicher im Zusammenhange mit irgendwelchen Änderungen in den Bernsteinplatten, die im Laufe der Zeit sich vollziehen. Nach einigem Suchen konnte ich feststellen, daß diese Änderungen von dem Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre, in der die Platten sich befanden, herrühren. Der Halter nämlich, in dem die Proben saßen, war von innen nicht immer gleich gut getrocknet ($CaCl_2$ oder metallisches Na). Da aber das Trocknen nur das *eine* Ziel verfolgte: gute Isolation zu gewährleisten, und dies immer erreicht wurde, so habe ich früher darauf nicht besonders geachtet.

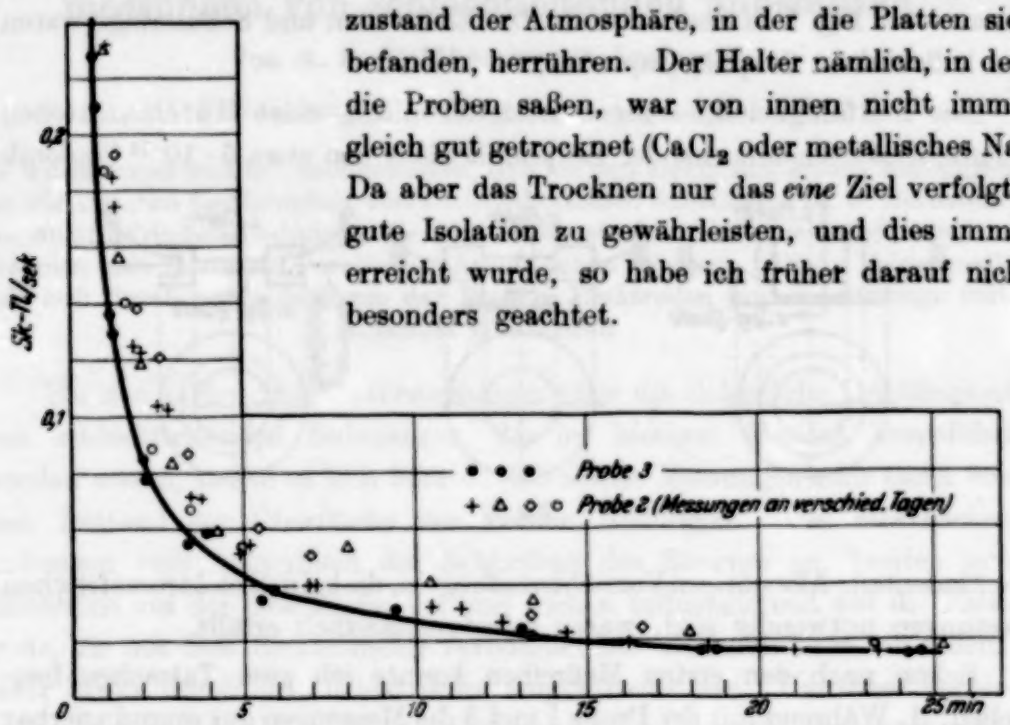


Fig. 2.

Nachdem der Einfluß der Feuchtigkeit sichergestellt war, ist es sehr wahrscheinlich geworden, daß die Ursache der obenerwähnten Diskrepanz zwischen einzelnen Messungsreihen in der Wirkung von Ladungen an den Stellen *a b* (Fig. 3) der Proben zu suchen ist. Und tatsächlich verringerte sich die scheinbare Leitfähigkeit von Bernstein um Hunderte Prozent, nachdem die Stellen *a b* bis auf den Rand graphitiert wurden. Gleichzeitig ergab sich, daß die Leitfähigkeit von natürlichem Bernstein sich von der des gepreßten nicht merklich unterscheidet. Die so erhaltene Kurve ist in Fig. 5a wiedergegeben.

Nun war es wünschenswert, die anormale Erscheinung, die F. Seidl beobachtet hatte, künstlich bei einfacheren Verhältnissen hervorzurufen. Dabei lag es auf der Hand, durch Feuchtigkeitsänderungen die oberflächliche Leitfähigkeit beliebig zu variieren. Es wurde folgende Versuchsanordnung gewählt. An derselben Bernsteinplatte, von der soeben die Rede war, wurden vier Elektroden angebracht (Fig. 4), die in der angedeuteten

Weise mit der Spannungsquelle, Erde und Elektrometer verbunden waren. Aus der Fig. 4 ist es ersichtlich, daß der Volumenstrom durch Bernstein zu dem Elektrometer überhaupt nicht gelangen konnte, da er unmittelbar zur Erde abfließen mußte. Bei Abwesenheit von oberflächlichen Ladungen müßte also das Elektrometer fast vollkommen in Ruhe bleiben. Umgekehrt, in Gegenwart von solchen Ladungen war es zu erwarten, daß in der gegebenen Anordnung das Elektrometer einen Strom zeigen wird. Dieser Strom müßte stark vom Feuchtigkeitsgrade der Oberfläche abhängen, und zwar sowohl seiner Größe nach als auch nach der Form der Stromzeitabhängigkeit. Die Erwartungen trafen zu. In Fig. 5b, c, d sind 1. Elektrometerausschläge pro Sekunde wiedergegeben, die bei Abwesenheit von den Ladungen stattfinden müßten (punktiert), und 2. die in Wirklichkeit beobachteten Kurven, die in folgender Weise erhalten wurden. Die Kurve b bezieht sich auf eine gut getrocknete Platte (metallisches Na). Als sie aufgenommen worden war und der Gegenstrom völlig abklang, habe ich einige Tropfen Wasser in einigen Zentimetern Entfernung von der Platte angebracht, nach fünf Minuten aber wieder weggewischt. Dabei ergab sich, daß die Isolation sich so verschlechterte, daß keine Messungen mehr möglich wurden. Jetzt wurde wieder mit dem Trocknen angefangen. Nachdem die Isolation wieder hergestellt war, wurde der Stromdurchgang wie in Fig. 5c beobachtet. Man sieht, daß alle Vorzeichen sich umgekehrt haben, und beachte den zehnfachen Ordinatenmaßstab. Nun wurde nochmals so lange gewartet, bis kein Gegenstrom mehr zu merken war, und bei fortdauerndem Trocknen wieder gemessen. Es ergab sich die Kurve d, die der von F. Seidl beobachteten Stromumkehr durchaus entspricht.

Fig. 3.

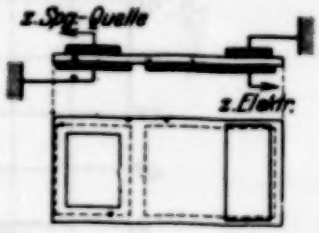


Fig. 4.

Der Einfluß des Feuchtigkeitsgrades ist wie folgt zu verstehen. Der Vorgang des Ausbreitens der Ladungen auf der Oberfläche besteht in groben Zügen darin, daß zuerst die *mittlere* elektrische Oberflächendichte positiv ausfällt, dann aber allmählich ihr Vorzeichen ändert. Bei dem Entladungsstrom bekommen wir das Entgegengesetzte. Der ganze Prozeß nimmt verschiedene Zeit in Anspruch, je nachdem die Leitfähigkeit der Oberfläche groß oder klein ist. Im zweiten Falle geht der ganze Vorgang so langsam vor sich, daß man nur dessen ersten Teil sieht (Fig. 5b). Umgekehrt erfolgt im ersten Falle die anfängliche Ausbreitung der Ladungen so rasch, daß

man dieselbe überhaupt nicht merkt. Man beobachtet von Anfang an einen Strom mit falschem Vorzeichen, der, entsprechend der kleineren Zeit, die jetzt zum Ablauf des Prozesses notwendig ist, beträchtlich vergrößert

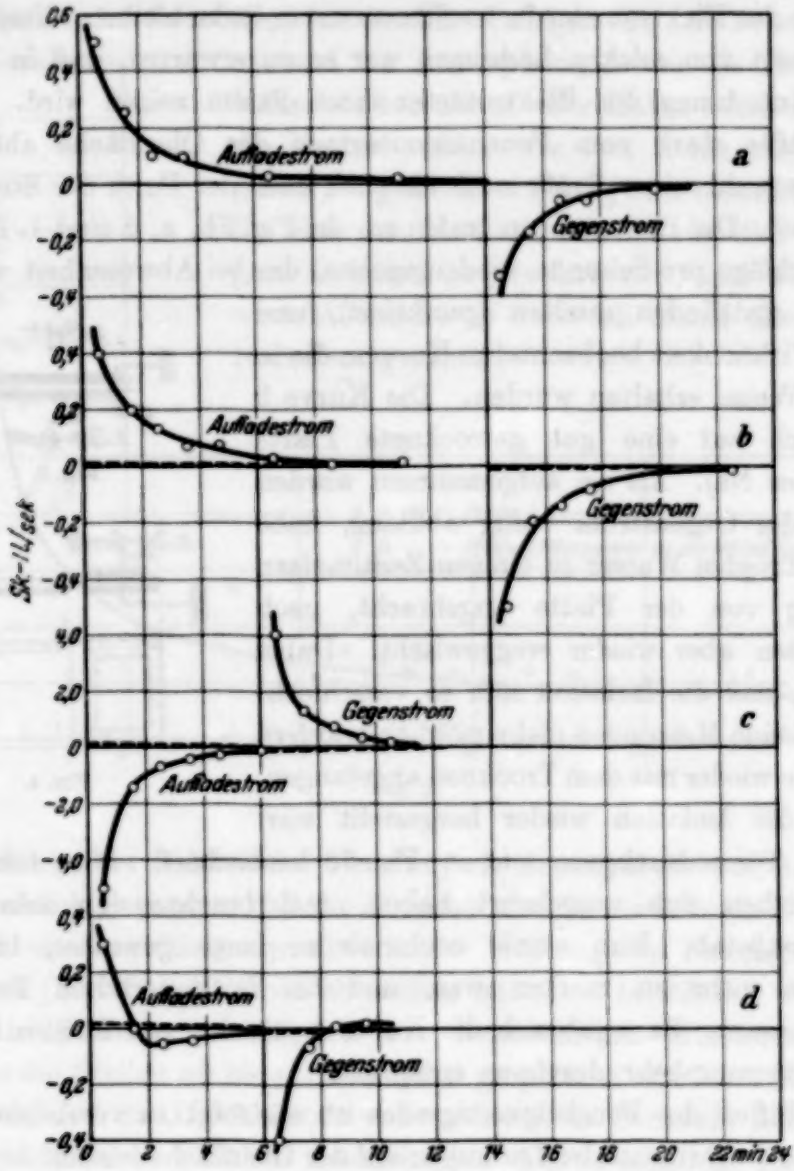


Fig. 5.

erscheint. (Fig. 5c). Das sind die Grenzfälle. Bei mittlerer Leitfähigkeit der Oberfläche bekommt man Fig. 5d. Die geschilderten Verhältnisse sind vollkommen reproduzierbar.

Was nun die Versuchsanordnung von F. Seidl anbetrifft, so ist hier folgendes zu bemerken.

1. Das Bernsteinstück, das zur Befestigung der Spannungsleitung diente, war anscheinend elektrostatisch nicht gegen die Elektrometerleitung geschützt; deshalb könnten wohl auch die Ladungen auf dessen Oberfläche bei dem Auftreten des verkehrten Stromes mitwirken.

2. Die oberflächliche Leitfähigkeit der untersuchten Proben war allem Anschein nach *von selbst* ziemlich groß, da dort wegen guter Trocknung keine Spur von Feuchtigkeit anzunehmen war. Ob dies in Zusammenhang mit der von F. Seidl beschriebenen Verwolkung des Bernsteins steht, muß dahingestellt bleiben.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut, April 1933.

Quantenphysik der biologischen Röntgenstrahlenwirkungen.

Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn Glocker[1]).

Von **Friedrich Dessauer** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 29. Mai 1933.)

Es werden — im Einverständnis mit Herrn Glocker — zwei Mißverständnisse in seiner Arbeit geklärt und gezeigt, daß die Grundvoraussetzungen seiner Arbeit mit meinen Arbeiten von 1922 bis 1923 in Einklang sind.

Im Einverständnis mit Herrn Glocker in Stuttgart möchte ich im nachfolgenden einige Bemerkungen zu seiner Arbeit machen.

Herr Glocker hat seine Darstellung auf meine und meiner Mitarbeiter Arbeiten bezogen. In meiner damaligen Darstellung von 1922 und den folgenden Arbeiten ist die Auffassung der biologischen Wirkung begründet worden, daß der Wirkungsmechanismus sich etwa so abspielt: Der Abbau der absorbierten Röntgenstrahlenenergie über Elektronen erfolgt in Energiestufen. Diese Energiestufen wirken an biologischen Einheiten, in denen sie zur Absorption kommen. Diese biologischen Einheiten sind wahrscheinlich große biologische Moleküle wie Eiweiß. Die etwa in einem Eiweißmolekül deponierte Energie führt eine Veränderung (Denaturierung) herbei, die man sich mechanisch oder thermisch ausdeuten kann, und die ich damals „Punktwärme" genannt habe. Mit Punktwärme waren im Gegensatz zur allgemeinen Wärmeverteilung jene Stellen des Energieabbaues gemeint, wo die in einer biologischen Einheit wirksame absorbierte Energiestufe noch groß genug ist, um zu wirken — also bevor sie sich in die allgemeine Wärmeverteilung verliert.

Glocker hat nun geglaubt, daß ich die Punktwärme definiert habe als entsprechend der Energie eines 10 bis 12 Volt-Elektrons. Er schließt daraus, daß eine etwa beobachtete Abhängigkeit von der Wellenlänge nach meinen Anschauungen nicht zu verstehen wäre und schreibt S. 656:

„Die Punktwärme bei Dessauer entspricht etwa der Energie eines 10 bis 12 Volt-Elektrons ...",

und S. 663, Zeile 11 ff.:

---

[1]) ZS. f. Phys. **77**, 653, 1932, Nr. 9/10.

„Eine etwa beobachtete Abhängigkeit ... wäre nach den Anschauungen von Dessauer ... nicht zu verstehen, da hier die Energie eines Treffers (Punktwärme ...) für alle Quantengrößen die gleiche ist."

Diese Darstellung meiner Anschauung *ist nicht richtig.* Wie aus allen meinen von Glocker zitierten Arbeiten zu ersehen ist, habe ich nie den Begriff der „Punktwärme" mit der Vorstellung über einen *konstanten* dabei wirksamen Energiebetrag verbunden. Schon rein inhaltlich betrachtet widerspricht die Annahme eines konstanten Energiebetrages bei einer „Punktwärme" meinen damaligen und den heute allgemein üblichen Vorstellungen über den Abbau der Elektronenenergie beim Durchgang durch die Materie, wonach die einzelnen Energieverluste zufallsmäßig über verschiedene mögliche Quantenzustände bzw. Stoßbedingungen der an dem Vorgang beteiligten Atome und Moleküle verteilt sind. Auch mit dem Mechanismus der von mir für die Entstehung von „Punktwärmen" als besonders wichtig betrachteten Stöße zweiter Art wäre die obige Annahme unvereinbar. Durch die Stöße zweiter Art kann vielmehr ein jeder (für die in Frage kommenden Atome möglicher) Betrag der Anregungsenergie in die Translationsenergie übergeführt werden, und somit zur Bildung einer „Punktwärme" beitragen.

Es findet sich fast in jeder meiner diesbezüglichen Arbeiten ein Hinweis darauf, welche Energiebeträge unter „Punktwärmen" zu verstehen sind. So z. B. steht in meiner Arbeit in Bd. 20 der ZS. f. Phys. 1923 auf S. 292 unten und auf S. 293 folgendes:

„Die letztere Annahme liegt der Hypothese zugrunde. Sie setzt voraus einmal hinreichend große Abstufungen beim Einzelvorgang. Die Überschlagsrechnung der früheren Arbeit ergibt, daß bereits Energien von der Größenordnung 10 Volt-Elektron an und für sich *genügen*, ein großes Molekül (etwa ein Eiweißmolekül von dem Molekulargewicht 4000 bis 5000) *im ganzen* um die Größenordnung 100^0 über seine Temperatur hinaus zu erwärmen, vorausgesetzt, daß es die in ihm erzeugte Transformationswärme eine, wenn auch sehr kurze Zeit behalten kann. *Möglicherweise stehen viel größere Beträge von der Ordnung* 10^2, 10^3 *und darüber Volt-Elektron zur Verfügung. Demnach kann es sich um Energien handeln, welche auf derartige Molekulargewichte entfallende Lokaltemperaturen von* 10^3, 10^4 *Grad und darüber über die Anfangstemperatur liefern würden.*

Auch bei der oben angedeuteten Entstehung einer sehr weichen Strahlung würden eng lokalisierte Absorptionen und damit sehr hohe Temperaturen entstehen. Das angedeutete Intervall der Größenanordnung (10 bis 100 Å) entspricht 10^2 bis 10^3 Volt-Elektron, liefert also genügend

Energie zu diesem Zweck. Damit läuft diese Überlegung auf das gleiche hinaus wie bei Übergang der Elektronenenergie in Translation, etwa über die Erregung."

Wie aus diesem Zitat unzweideutig erfolgt, betrachte ich die „Energie eines 10 bis 12 Volt-Elektrons" lediglich als hinreichenden unteren Betrag der Energie, der *genügt*, um in einem großen Molekül den Punktwärmevorgang einzuleiten. Dies bedeutet aber unter keinen Umständen, daß *alle* „Punktwärmen" etwa gleich sind. Umgekehrt, es ist ausdrücklich als eine der Grundannahmen meiner Vorstellung dargestellt, daß *alle möglichen* Energiedepots hierbei im Spiele sind.

Auch die andere oben angeführte Äußerung in Glockers Arbeit (S. 663) gibt meine Vorstellungen nicht richtig wieder. Wie schon aus der Bezeichnung und aus mehreren Stellen meiner Arbeiten selbst folgt, ist die Entstehung einer „Punktwärme" nicht nur an einen genügend hohen (aber nicht etwa auf einen konstanten) Energiebetrag, sondern auch an seine räumliche Konzentration gebunden. (Ich habe ja am konsequentesten die Wellenlängenabhängigkeit der biologischen Wirkung als wahrscheinlich verteidigt.) Daraus folgt, daß auch die statistische Betrachtung der Elektronenenergieverluste (etwa durch die Einsetzung eines durchschnittlichen Energiebetrages) und somit auch die Annahme der bei allen Quantengrößen „statistisch" gleich großen „Punktwärmen" nicht statthaft ist. Überschlagsrechnen mit einem Mittelwert von n-Volt-Elektronen für die Depots bedeutet nicht Aussagen über die Bildung und Verteilung der Punktwärmen. Je nach der Quantengröße bzw. je nach der Geschwindigkeit des Elektrons (Reichweite) ist die räumliche Verteilung (Dichte) der durch das fliegende Elektron zurückgelassenen Energiedepots verschieden, wodurch offenbar auch die Bildung und Verteilung von „Punktwärmen" beeinflußt wird. Es ist deshalb durchaus vorstellbar, daß der Vorgang der Punktwärmenbildung *wellenlängenabhängig* ist.

Ich darf wohl aus dem oben Gesagten feststellen, daß die in Glockers Arbeit erfolgte Gleichstellung meiner und der wesentlich späteren Crowtherschen Auffassung (S. 656 unten und 657 Mitte) auf einem Mißverständnis beruht. Aus gleichem Grunde sind auch die von ihm aus dieser irrtümlichen Auffassung der Grundannahme meiner Theorie gezogenen Schlußfolgerungen [S. 662, Gleichung (20a), S. 666, Zeile 8 bis 13, S. 671, Zeile 2ff.] nicht stichhaltig und zumindest verfrüht. In der Tat finde ich vorläufig keinen vernünftigen Grund, warum die in Glockers Arbeit zusammengestellten und so schön analysierten experimentellen Resultate mit den Vorstellungen der Punktwärmetheorie unvereinbar sein sollten.

Meine Vorstellung, die nach manchem Widerspruch ja jetzt überall akzeptiert worden ist, verneint die Wellenlängenabhängigkeit keineswegs, wenn sie auch — bei dem damaligen Stand — die Einzelheiten noch nicht präzisieren konnte. Da aber im Zusammenspiel von wirksamen Energiedepots variabler Größe und biologischer Wirkungseinheit ganz offensichtlich die Verteilung des Geschehens in der Wirkungszone von entscheidender Bedeutung ist, kann eine Abhängigkeit von den Elektronengeschwindigkeiten nicht fehlen. Freilich habe ich zu der damaligen Zeit keine Voraussagen präziser Art über die Einzelheiten dieser Abhängigkeit gemacht, weil ja zunächst die Aufgabe bestand, zu prüfen, welches die biologischen Wirkungseinheiten sein können, und ob der allgemeine Verlauf den Voraussagen entspricht. Ich habe um so mehr Anlaß, mich über die weitere Entwicklung und Präzisierung dieser Grundvorstellungen durch Glocker zu freuen, weil die Ergebnisse seiner Durchrechnungen mir auch für meine eigene Grundvorstellung wesentlich zu sein scheinen.

Über das Bandenspektrum des Kupferhydrids.

Von **Alf Heimer** und **Tage Heimer** in Stockholm.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1933.)

Eine neue Methode, um die CuH-Banden im Lichtbogen zu erhalten, ist verwendet worden. In dem früher bekannten System $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ sind neue Kernschwingungsniveaus $v' = 3$ und $v'' = 3$ und 4 festgelegt worden. Ein neues System $^1\Sigma^{**} - {}^1\Sigma$ ist gefunden. Wenn der Normalzustand des Cu-Moleküls dem Grundzustand ^2S des Atoms zugeordnet wird, so deutet der Verlauf der Potentialkurven darauf hin, daß $^1\Sigma^*$ in $^2D_{3/2}$ und $^1\Sigma^{**}$ in $^2D_{5/2}$ dissoziiert werden.

§ 1. Frerichs[1]) und Bengtsson[2]) haben die CuH-Banden aufgenommen und analysiert. Dabei haben sie sich der älteren Methode bedient, die Banden durch Verbrennen des Kupferpulvers bzw. des Metallchlorids in einer Knallgasflamme zu erhalten. Sie haben dabei die Kernschwingungsniveaus $v = 0{,}1$ und 2 in den beiden Elektronenzuständen $^1\Sigma^*$ und $^1\Sigma$ festgelegt. H. Stücklen[3]) hat im Unterwasserfunken zwischen Cu-Elektroden eine einzelne Absorptionsbande bei λ 2240 gefunden, hat aber die Bande im Cu-Bogen in Luft oder in Wasserstoffatmosphäre nicht gefunden. Hulthén und Zumstein[4]), die die Banden des Kupferhydrids in Absorption untersucht haben, haben die Banden gefunden, die denjenigen Frerichs' und Bengtssons entsprechen. Außerdem haben sie in einem Kupferbogen von 100 Amp. die Bande λ 2240 stark absorbiert erhalten. H. Stücklen schreibt die Bande einem CuH_2-Moleküle zu, während nach Hulthén[5]) die erwähnte Bande von einem CuH-Moleküle emittiert wird, das den niedrigeren Energiezustand $^1\Sigma$ mit dem sichtbaren System gemeinsam hat. Der aktivierte Term sollte ein $^1\Pi$-Term sein.

§ 2. Bei Untersuchungen über die BiH-Banden im Lichtbogen in Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Drucken, wobei die obere, negative Elektrode eine kupferne war, und die untere aus Wismutmetall in einer eisernen Schale bestand, haben wir gefunden, daß die BiH-Banden bei etwa 100 mm Druck vollkommen verschwanden, und daß bei noch gesteigertem Druck die Kupferelektrode sehr heiß wurde, so daß schließlich

[1]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170, 1923.
[2]) E. Bengtsson, ebenda 229, 1923.
[3]) H. Stücklen, ebenda **34**, 562, 1925.
[4]) E. Hulthén u. R. V. Zumstein, Phys. Rev. **28**, 13, 1926.
[5]) E. Bengtsson u. E. Hulthén, Trans. Faraday Soc. **25**, 751, 1929.

Kupfertropfen in das geschmolzene Wismutmetall herabtropften. Gleichzeitig traten die CuH-Banden mit großer Intensität hervor. Inzwischen brannte der Bogen sehr unruhig und das Spektrum war nicht vollkommen rein. Die größte Intensität wurde erhalten, nachdem der Bogen eine Weile gebrannt hatte und die Kupfertropfen sich mit dem Wismutmetall legiert hatten.

Hieraus ergab sich eine neue Möglichkeit, die Kupferhydridbanden mit größerer Intensität als zuvor zu erhalten. Wir haben mehrere Versuche mit verschiedenen Kupferelektroden und verschiedenen Kupfer-Wismutlegierungen und bei verschiedenen Drucken gemacht. Schließlich gingen wir dazu über, die Kupferelektrode durch eine Kohlenelektrode zu ersetzen und als untere, positive Elektrode eine Kupfer-Wismutlegierung von $^1/_3$ Bi zu verwenden. Beim Benutzen einer Legierung von Ag und Al hat Bengtsson[1]) eine ähnliche Intensitätssteigerung beim Silberhydrid gefunden.

Dadurch, daß wir die Abstandsregulierung der beiden Elektroden handlicher machten, konnten wir durch sorgfältiges Aufpassen auf den Bogen die CuH-Banden vollkommen rein erhalten. Der Bogen wurde mit Gleichstrom von 400 Volt und etwa 3 Amp. betrieben und der Wasserstoffdruck war 500 bis 600 mm Hg.

§ 3. Die meisten Aufnahmen sind im großen Konkavgitter des hiesigen Instituts in erster Ordnung (1,95 Å/mm) gemacht. Einige Aufnahmen, im grünen und roten Gebiet des Spektrums (von λ 4780 ab), haben wir im Plangitter (5 Å/mm) gemacht. Alles in allem haben wir im Gebiet λ 3400 bis 5400 Å 17 Banden gefunden, die wir haben analysieren können. Von diesen gehören 11 Banden zu dem früher bekannten Bandensystem $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$, während 6 zu einem neuen Bandensystem $^1\Sigma^{**} - {}^1\Sigma$ gehören. Beide Systeme haben also den Endzustand gemeinsam.

Man könnte auch erwarten, daß ein solcher zweiter erregter Elektronenzustand existieren sollte. Hulthén und Zumstein[2]) haben bei ihren Untersuchungen über das Goldhydrid in dessen Bandenspektrum zwei aktivierte $^1\Sigma$-Terme gefunden, und haben, mit Rücksicht auf die homologe Struktur der Cu-, Ag- und Au-Hydride, die Ansicht ausgesprochen, daß auch bei CuH und AgH ein zweiter aktivierter $^1\Sigma$-Term existieren sollte.

§ 4. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß die Linien der Kupferhydridbande in zwei Komponenten aufgespaltet sind, welche Kom-

[1]) E. Bengtsson, Nature **127**, 14, 1931.
[2]) E. Hulthén u. R. V. Zumstein, l. c.

ponenten, wie Mulliken[1]) gezeigt hat, den beiden Isotopen 63 und 65 zugeordnet sind. Die Aufspaltung tritt deutlich in allen Banden hervor, die im Konkavgitter photographiert sind. Da aber die Aufspaltung sehr klein ist, haben wir vorläufig darauf verzichtet, eine nähere Isotopieanalyse zu machen. Da wir in den früher bekannten Banden eine größere Anzahl Linien gefunden haben, bevorzugen wir, sämtliche Resultate der Messungen und der Analyse hier wiederzugeben.

In den Tabellen 1 bis 11 haben wir die gemessenen Bandenlinien aufgestellt und, wo die Größe der Aufspaltung eine Messung der beiden Komponenten gestattet, dieselben eingeführt.

In den Tabellen 12 bis 14 sind die Kombinationsdifferenzen der verschiedenen Kernschwingungszustände zusammengestellt.

Tabelle 1.

λ 4288. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (0 — 0).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
0	23324,66		15	23266,43	22861,88	30	22726,11	22005,09
								05,73
1	36,05	23295,54	16	45,13	16,42	31	673,37	21935,73
								36,38
2	45,23	77,81	17	21,71	769,26	32	18,88	864,79
								65,49
3	52,22	57,94	18	196,13	20,25	33	561,74	792,49
							62,26	93,16
4	57,05	35,94	19	68,52	669,52	34	02,56	18,71
							02,93	19,46
5	59,67	11,92	20	38,74	17,13	35	441,36	643,59
							41,87	44,36
6	60,20	185,81	21	06,79	563,10	36	378,00	566,97
							78,51	67,81
7	58,52	57,72	22	072,79		37	12,40	489,26
							12,90	90,11
8	54,62	27,53	23	36,68	450,14	38	245,13	09,29
							45,60	10,20
9	48,54	095,36	24	22998,48	390,76	39	174,05	328,18
					91,20		74,69	29,12
10	40,38	61,24	25	58,26	30,39	40	01,05	245,41
					30,82		01,75	46,44
11	29,87	25,19	26	15,96	268,23	41	025,56	159,97
					68,78			60,97
12	17,27	22987,16	27	871,55	04,73	42	21947,29	073,94
					05,10			74,84
13	02,48	47,26	28	25,17	139,65	43		20986,94
					40,21			88,00
14	285,50	05,46	29	776,57	073,09			
					73,71			

[1]) R. S. Mulliken, Nature 113, 489, 1924.

Tabelle 2.

λ 4336. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (1 — 1).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
0	23068,87		12	23052,51	22735,92	24	22715,05	22134,77
								35,26
1	79,62	23040,82	13	36,68	696,16	25	672,32	073,09
								73,71
2	88,18	23,53	14	18,62	54,29	26	27,30	09,60
								10,16
3	94,59	04,04	15	22998,48	10,60	27	580,01	21944,43
								45,08
4	98,80	22982,52	16	75,82	565,15	28	30,21	
							30,51	
5	100,66	58,87	17	51,08		29	478,16	809,02
							78,68	09,67
6	00,66	33,16	18	24,10	468,27	30	23,76	738,73
					68,65			39,42
7	098,06	05,46	19	894,83	17,08	31	366,85	666,67
					17,43		67,29	67,36
8	93,45	875,44	20	63,37	364,18	32	07,51	592,86
					64,57		08,12	93,70
9	86,55	43,53	21	29,63	09,46	33	245,13	17,30
					09,87		45,60	18,23
10	77,44	09,59	22	793,75	253,01	34	180,95	439,86
					53,44			40,72
11	66,07	773,77	23	55,47	194,75	35	13,60	360,49
					95,29			

Tabelle 3.

λ 4387. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (2 — 2).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
0	22798,21		9	22807,61	22575,57	18	22628,93	22194,75
								95,29
1	808,26	22771,15	10	797,16	41,25	19	597,27	42,49
2	16,42	54,38	11	84,42	05,19	20	63,10	088,16
								88,66
3	21,66	35,27	12	69,26	467,02	21	26,79	31,84
								32,39
4	25,17	13,99	13	51,84	26,59	22	489,40	21973,75
								74,40
5	26,22	690,55	14	32,04	384,35	23	50,14	13,94
								14,43
6	25,17	64,98	15	09,88	39,95	24		853,67
					40,29			
7	21,66	37,24	16	685,26	293,56			
					94,17			
8	15,67	07,40	17	58,33	45,13			
					45,60			

Tabelle 4.

λ 4011. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (1 — 0).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
0	24935,21		16	24773,89	24363,06	32	23914,50	23199,71
								200,44
1	45,54	24905,99	17	40,70	07,18	33	836,64	108,34
								09,00
2	53,06	888,31	18	04,76	248,95	34	755,86	14,70
							56,26	
3	57,90	67,53	19	666,01	188,46	35	671,20	22918,67
							71,56	19,36
4	59,52	43,81	20	24,64		36	584,35	820,31
							84,92	
5	59,52	17,60	21	580,62	060,58	37	493,47	719,41
							93,97	
6	56,30		22	33,84	23993,25	38	399,49	615,68
7	50,37	757,46	23	484,31	23,73	39	02,48	
8	41,66	23,59	24	32,15	852,05	40	203,29	399,56
							03,91	400,56
9	30,21	687,05	25	377,17	778,15	41	101,83	
							02,84	
10	16,02	48,15	26	19,51	01,97	42	22999,49	
							23000,47	
11	899,18	06,69	27	259,07	623,64	43	22894,83	
							95,92	
12	79,56	562,88	28	195,85	543,35	44	788,88	
							89,70	
13	57,14	16,48	29	29,80	460,69	45	679,72	
					61,00			
14	32,14	467,73	30	060,58	375,90			
					76,41			
15	04,32	16,57	31	23989,22	288,92			
					89,48			

Tabelle 5.

λ 4067. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (2 — 1).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
1		24565,16	9	24577,20	24344,83	17	24374,17	23961,13
2	24607,58	45,73	10	61,57	05,79	18	35,94	01,99
3	10,62	24,08	11	43,28	264,21	19	294,88	840,26
4	12,02	00,85	12	22,16	19,89	20	51,02	776,18
5	10,62	474,94	13	498,36	173,23	21	04,41	09,66
6	06,69	46,37	14	71,55	24,04	22	155,99	640,64
7		15,12	15	41,96	072,22	23	05,94	569,69
8		381,30	16	09,46	17,89	24		497,74

Tabelle 6.

λ 4662. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (0 — 1).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
0	21458,32		10	21501,63	21222,50	20	21377,20	20855,63
	58,84			02,02	23,04		77,70	
1	70,12	21429,60	11	496,69	191,99	21	55,67	11,89
	70,55	30,10		97,11	92,46		56,11	
2	80,35	12,93	12	90,11	59,97	22	32,48	766,90
	80,71	13,29		90,50	60,52		33,00	
3	88,88	394,53	13	81,84	26,58	23	07,57	20,80
	89,26	94,99			27,15		08,15	
4	95,74	74,56	14	71,90	091,74	24	281,25	673,71
	96,12	75,06		72,33	92,41		81,74	
5	500,98	53,09	15	60,23	55,70	25	53,21	25,37
	01,63	53,57		60,65	56,30		53,72	
6	04,87	29,99	16	46,97	18,20	26	23,53	576,14
	05,31	30,46		47,39	18,84		24,12	
7	06,34	05,47	17	32,00	20979,46	27	191,99	25,36
	06,72	05,91		32,42	80,13			
8	06,34	279,23	18	15,39	39,37	28	59,35	473,78
	06,72	79,74		15,80	40,07			
9	04,87	51,59	19	397,13	897,81	29	24,93	21,55
	05,31	52,17		97,56				

Tabelle 7.

λ 4701. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (1 — 2).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
0	21276,77		13	21289,98	20949,27	26	21008,19	20390,44
				90,48	49,85			
1	88,11	21249,20	14	79,23	14,47	27	20973,99	38,50
				79,74	15,16			
2	97,67	32,90	15	66,01	878,79	28	37,76	284,90
	98,20	33,44		66,50				
3	305,47	15,01	16	51,59	40,64	29		30,41
	05,91	15,56		52,17				
4	11,77	195,44	17	35,04	01,74	30		174,37
	12,19	95,95		35,51				
5	16,29	74,25	18	16,85	761,13	31	817,53	17,59
	16,96	74,76		17,32				
6	19,04	51,53	19	196,94	19,26	32		060,66
	19,41	51,89		97,48				
7	20,04	27,15	20	75,34	676,21	33		02,34
	20,47	27,73		75,88				
8	19,41	01,25	21	51,53	31,93	34		19941,80
	20,04	01,87		51,89				
9	16,96	073,94	22	27,15	586,05	35		879,67
	17,38	74,41		27,73				
10	12,84	45,01	23	099,12	39,18	36		17,49
	13,31	45,60						
11	07,01	14,57	24	71,03	490,77			
	07,57	15,14						
12	299,38	20982,74	25	40,48	41,17			
	99,82	83,26						

Tabelle 8.

λ 4745. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (2 — 3).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
2		21037,43	10	21106,16	20850,36	18	20995,03	20561,09
				06,48				
3		19,74	11	098,74	19,58	19	72,62	18,05
				99,28				
4	21111,57	00,52	12	89,50	787,24	20	48,29	473,78
	12,13			90,23				
5	15,21	20979,46	13	78,48	53,47	21	22,34	27,45
	15,69	80,13		79,04				
6	17,02	56,99	14	65,63	17,96	22	896,23	380,21
	17,52	57,50		66,20				
7	17,02	32,68	15	50,93	681,00	23		31,40
	17,52	33,23						
8	15,21	06,97	16	34,08	42,50	24		280,77
	15,69			34,73				
9	11,57	878,87	17	15,42	02,51			
	12,13							

Tabelle 9.

λ 3781. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (2 — 0).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
1	26465,73	26428,59	10	26400,37	26144,62	19	26066,25	25611,66
	65,02			399,74	43,97			
2	71,55	09,77	11	76,63	097,44	20	12,50	537,54
	70,87	09,01		76,05	96,93			
3	74,13	387,60	12	49,53	47,27	21	25955,52	460,68
	73,50	87,01		48,93	46,74			
4	73,50	62,33	13	18,89	25993,94	22	896,89	381,00
	72,74	61,76			93,58			
5	69,58	33,93	14	285,33	37,66	23	33,98	
	68,87	33,27		84,73				
6	62,36	02,36	15	48,25	878,31	24		214,73
	61,54	01,65		47,57				
7	51,82	267,63	16	07,83	15,79	25		127,28
	51,14	66,87		07,18				
8	38,00	29,67	17	163,97	750,91			
	37,29	29,12		63,37				
9	20,84	188,64	18	16,95	682,75			
	20,22	87,96						

Tabelle 10.

J	$^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$.				$^1\Sigma^{**} - {}^1\Sigma$.			
	λ 3843 (3 — 1)		λ 5087 (0 — 2)		λ 3660 (2 — 1)		λ 4801 (1 — 4)	
	R	P	R	P	R	P	R	P
0	26022,48							
1	31,32	25995,58			27327,49			
2	36,08	77,12			30,55	27274,81		
3	38,07	55,52			29,52	51,74		

J	λ 3843 (3 — 1)		λ 5087 (0 — 2)		λ 3660 (2 — 1)		λ 4801 (1 — 4)	
	R	P	R	P	R	P	R	P
4	26037,07	25930,45			27324,51	27224,66		
					23,75			
5	32,35	02,30			15,46	193,78		20741,33
					14,64			
6	24,90	871,10			02,30	58,80		20,80
					01,47			
7	14,45	36,81			284,93	19,81		697,95
					84,19	19,12		
8	01,25	799,77			63,20	076,94	20876,11	73,71
					62,45	76,15		
9	25985,48	59,83			37,43	30,13	72,00	47,28
					36,73	29,61		
10	67,20	17,52			07,45	26979,28	66,17	19,63
					06,83			
11	45,97	672,58			172,97	24,25	58,00	590,06
					72,31			
12	22,78	25,46			34,74	865,72	47,42	58,79
13	897,01	575,87	19735,10		090,94	02,83	34,47	25,36
14		24,45	32,40		43,46	736,06	19,58	489,14
					42,75			
15		471,22	28,31	19323,34	26991,22	664,93	01,74	51,38
16			23,11	293,82	34,79	589,89	782,30	11,50
17			16,38	63,86	873,03	10,81	61,13	370,29
18				32,13		427,26	35,92	27,99
19						339,39		282,80

Tabelle 11.

$^1\Sigma^{**} — {}^1\Sigma$.

J	λ 4095 (0 — 1)		λ 4133 (1 — 2)		λ 3848 (1 — 1)		λ 3661 (2 — 2)	
	R	P	R	P	R	P	R	P
0	24428,07		24197,72				25528,12	
1	38,26	24400,16	207,52	24171,01			35,97	25501,31
2	46,88	382,81	14,75	53,96			39,93	484,35
	47,23							
3	52,97	63,06	19,89	34,35	26008,81		40,41	62,64
	53,78							
4	56,65	41,32	21,79	12,54	08,81		37,54	37,63
	57,11	41,67						
5	57,99	17,20	21,30	088,39	05,80	25872,94	30,79	09,11
	58,33	17,70						
6	57,65	290,92	18,24	61,63	25999,79	43,21	20,52	377,17
	57,99	91,40						
7	53,78	62,47	12,20	32,32	90,17	10,46	06,78	42,01
	54,16	62,97						
8	48,21	31,93	03,04	00,56	77,12	774,32	489,05	03,19
	48,50	32,47						
9	39,98	199,22	190,75	23966,08	60,39	35,62	67,80	
	40,42	99,74						
10	28,92	64,31	75,07	28,65	39,56	693,28	42,71	214,73
		64,81						

J	λ 4095 (0 − 1)		λ 4133 (1 − 2)		λ 3848 (1 − 1)		λ 3661 (2 − 2)	
	R	P	R	P	R	P	R	P
11	24416,57	24127,18	24155,99	23888,01	25915,14	25647,45	25413,82	25165,44
		27,68						
12		087,34	33,57	44,88	886,91	598,04	381,00	12,49
		87,88						
13			07,84	798,34	54,58	44,96	44,77	056,23
14			078,91	48,74	18,69	488,40	04,02	24999,22
15			46,70	696,18	779,06	28,32		32,63
16			11,15	40,64	35,62	364,95	210,30	865,53
17			23972,47	582,19		298,42	157,35	
18			28,65	20,88	637,64	28,02	00,00	720,15
19				456,81	582,97	154,45	038,42	641,66
20					24,45	077,59	24972,11	
21					462,00	24997,62	01,27	472,86
22					395,80	14,09	827,07	382,81
23					25,65	827,07		288,36
24					251,33	736,82		190,75
25					172,33	643,02		
26					089,44	544,77		
27						444,50		

Tabelle 12.

$^1\Sigma^+$. $\Delta_2 F(J) = F(J+1) - F(J-1)$.

J	v = 0	v = 1	v = 2	v = 3
1	40,45	38,91	37,14	35,74
2	67,42	64,76	61,78	58,96
3	94,27	90,35	86,53	82,55
4	121,06	116,24	111,17	106,62
5	147,75	141,50	135,65	130,05
6	174,39	167,51	160,00	153,80
7	200,81	192,74	184,19	177,64
8	226,98	218,16	208,33	201,48
9	253,14	242,97	232,20	225,65
10	278,98	267,71	255,75	249,68
11	304,65	292,43	279,19	273,39
12	329,98	316,56	302,26	297,78
13	355,18	340,63	324,95	321,14
14	379,92	364,58	347,62	
15	404,35	387,82	369,94	
16	428,55	410,75	391,62	
17	452,29	433,52	413,06	
18	475,83	455,82	434,20	
19	499,00	477,65	454,59	
20	521,61	499,19	474,96	
21	543,69	520,11	494,84	
22	565,58	540,65	515,50	
23	586,54	560,65	536,22	
24	607,72	580,19		

J	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$
25	627,87	599,13		
26	647,73	617,62		
27	666,82	635,51		
28	685,52	652,50		
29	703,48	669,13		
30	721,02	684,68		
31	738,64	699,93		
32	754,09	714,42		
33	769,10	727,37		
34	783,47	741,16		
35	797,51	752,20		
36	810,70	764,04		
37	822,71	774,06		
38	835,40	783,81		
39	845,57			
40	855,31			
41	865,59			
42	873,35			

Tabelle 13.

$^1\Sigma^{**}$. $\Delta_2 F(J) = F(J+1) - F(J-1)$.

J	$v=0$	$v=1$	$v=2$
1	38,70	36,51	34,66
2	64,07	60,79	55,74
3	89,91	85,54	77,78
4	115,33	109,25	99,88
5	140,79	132,91	121,68
6	166,19	156,61	143,50
7	191,31	179,88	165,12
8	216,28	202,48	186,26
9	240,76	224,67	207,30
10	264,61	246,42	227,98
11	289,39	267,98	248,55
12		288,69	269,02
13		309,50	288,33
14		330,17	307,40
15		350,52	326,29
16		370,51	344,84
17		390,28	362,22
18		409,62	379,85
19		428,52	396,76
20		446,86	
21		464,38	428,41
22		481,71	444,26
23		498,49	
24		514,51	
25		529,31	
26		544,67	

Tabelle 14.

$^1\Sigma$. $\Delta_2 F(J) = F(J+1) - F(J-1)$.

J	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$v=4$
1	46,85	45,39	43,75		
2	78,13	75,59	73,10		
3	109,22	105,79	102,23		
4	140,20	135,79	131,22		
5	171,14	165,75	160,24	154,58	
6	201,95	195,51	189,14	182,53	
7	232,69	225,64	217,79	210,05	
8	263,18	254,75	246,10	239,15	
9	293,38	283,84	274,40	264,85	255,90
10	323,40	312,88	302,39	291,99	281,94
11	353,10	341,66	330,10	318,92	307,38
12	382,69	370,11	357,74	345,27	332,64
13	411,87	398,37	384,91	371,54	358,28
14	440,58	426,14	412,08	397,48	383,09
15	469,08	453,70	438,44	423,13	408,08
16	497,16	480,77	464,51	448,42	431,94
17	524,91	507,60	490,41	472,99	454,31
18	552,22	534,00	515,74	497,37	478,33
19	579,00	559,92	540,71	521,25	
20	605,43	585,37	565,33	545,17	
21	631,45	610,36	589,31	568,08	
22	656,78	634,88	613,02	590,94	
23	681,91	658,98	636,35	615,46	
24	706,23	682,38	657,95		
25	730,22	706,45	680,59		
26	753,53	727,89	701,98		
27	776,24	749,75	723,29		
28	798,42	770,99	743,58		
29	820,02	791,48	763,39		
30	840,86	811,49	780,22		
31	861,09	830,90			
32	880,88	849,55	815,19		
33	899,99	867,65			
34	918,15	884,64			
35	935,59				
36	952,10				
37	968,71				
38	984,22				
39	999,72				

Die Analyse der Banden hat zu einer Erweiterung der Anzahl der bekannten Kernschwingungsniveaus in $^1\Sigma^*$ und $^1\Sigma$ geführt. So sind die drei ersten Kernschwingungsniveaus im Anfangszustand und die vier ersten im Endzustand festgelegt worden. Im aktivierten Zustand $^1\Sigma^{**}$ sind drei Kernschwingungsniveaus festgelegt, die wir als $v = 0$, 1 und 2 ansehen. Fig. 1 zeigt das Niveauschema für die drei Elektronenzustände. Die Werte der Nullage für sämtliche analysierte Banden und die Werte $\Delta G(v + \frac{1}{2})$

und $\Delta^2 G(v)$ sind in die Figur eingetragen. Die aus den Rotationstermdifferenzen berechneten Konstanten sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15.

Elektronenzustand	v	B_v	D_v
$^1\Sigma$	0	7,81	— 0,000 514
	1	7,57	— 0,000 515
	2	7,31	— 0,000 505
	3	7,06	— 0,000 493
	4	6,83	— 0,000 529
$^1\Sigma^*$	0	6,75	— 0,000 460
	1	6,48	— 0,000 468
	2	6,19	— 0,000 476
	3	5,90	+ 0,000 184
^{1} **	0	6,44	— 0,000 573
	1	6,11	— 0,001 081
	2	5,57	— 0,000 644

§ 5. In Fig. 2 ist für die beiden aktivierten Zustände $\Delta_2 F(J)/J + \frac{1}{2}$ als Funktion von $(J + \frac{1}{2})^2$ aufgezeichnet. Die Ordinate für $(J + \frac{1}{2})^2 = 0$

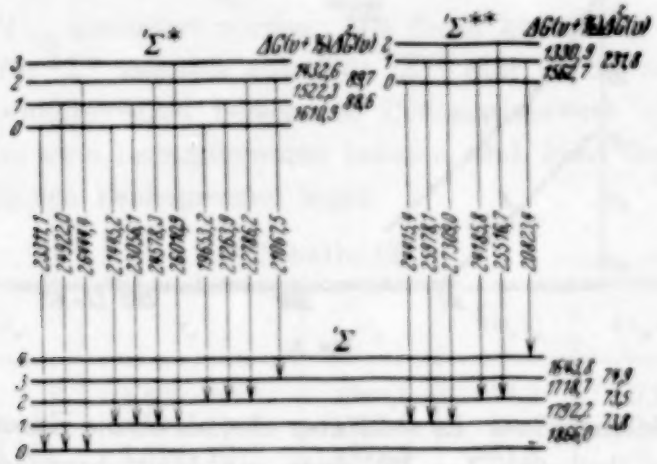


Fig. 1.

gibt den Wert 4 B_v an und die Neigung der Kurve, die beinahe eine Gerade ist, gibt den Wert 8 D_v an. Tatsächlich sind die in der Tabelle 15 enthaltenen B_v- und D_v-Werte in dieser Weise bestimmt.

Während die dem Normalzustand entsprechenden Kurven einen normalen Verlauf haben, so zeigt die Fig. 2, daß einige von den Kurven gewisse Abweichungen haben. Im $^1\Sigma^*$-Zustand haben $v = 0$ und 1 einen normalen Verlauf, während $v = 2$ etwa von der Rotationsquantenzahl 21

an plötzlich einen kleineren negativen Neigungswert $8D_v$ annimmt. Das bedeutet, daß die Bindungsstärke von da an mit zunehmender Rotationsquantenzahl weniger stark abnimmt. Für $v = 3$ ist der D_v-Wert schon vom Anfang an positiv, die Bindungsstärke nimmt mit zunehmender

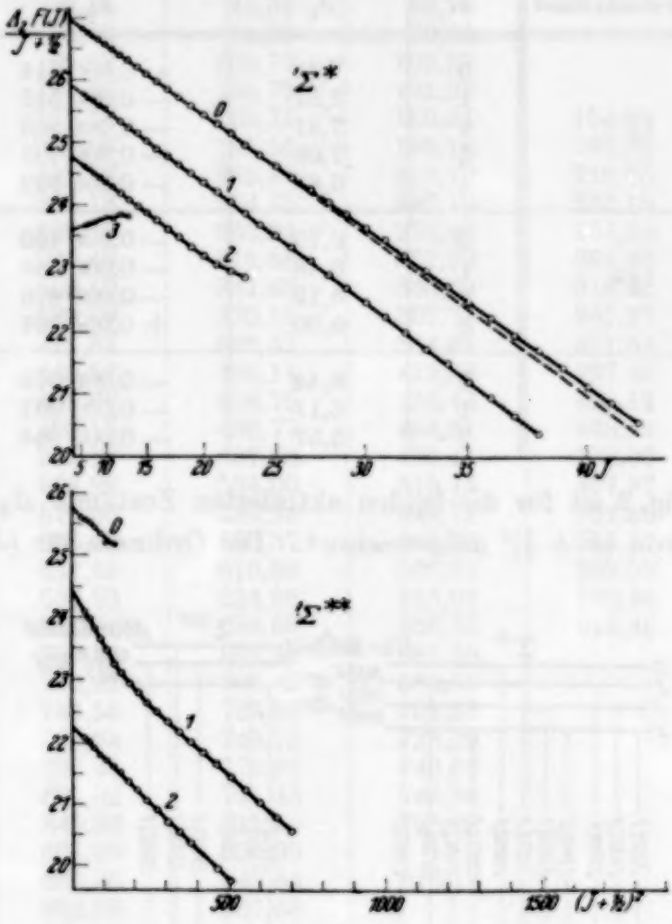


Fig. 2.

Rotationsquantenzahl zu. Es sieht aber aus, als ob die Kurve zuerst gegen ein Maximum (bei etwa $J = 12$) ginge, um dann abzunehmen.

Im $^1\Sigma^{**}$-Zustand zeigt $v = 0$ gewisse Unregelmäßigkeiten in der Nähe von $J = 10$, $v = 1$ nimmt ungefähr bei $J = 13$ einen kleineren negativen Wert D_v an, ganz wie $v = 2$ in $^1\Sigma^*$, und schließlich zeigt $v = 2$, so weit der Verlauf verfolgt werden kann, einen normalen Verlauf. Es liegt am nächsten, diese Störungen auf eine Wechselwirkung zwischen $^1\Sigma^*$ und $^1\Sigma^{**}$ zurückzuführen, wo die Bedingungen solchenfalls darauf deuten, daß $^1\Sigma^*$ $v = 2$ $^1\Sigma^{**}$ $v = 0$ usw. für höhere Kernschwingungsquantenzahlen stört (vgl. Fig. 3).

§ 6. Die Bandenkonstanten und die Dissoziationswerte sind in der Tabelle 16 zusammengestellt. Die Dissoziationswerte haben wir aus den Kernschwingungstermdifferenzen in der Weise berechnet, daß wir in $D = G(v_{max}) - G(0)$ den v_{max}-Wert eingesetzt, den wir aus $dG/dv = 0$ erhalten haben. In Fig. 3 sind die Potentialkurven für die drei Elektronenzustände aufgezeichnet. Bei der Berechnung der Kurven haben wir die Methode von Morse[1]) angewendet. Wie man aus der Figur sieht, so schneidet die obere, flachere Potentialkurve $^1\Sigma^{**}$ die $^1\Sigma^*$-Kurve, weshalb $^1\Sigma^{**}$ in einen niederen Atomterm als $^1\Sigma^*$ dissoziiert werden muß. Wenn man annimmt, daß der Normalzustand des Cu-Moleküls im Grundzustand ^2S des Atoms dissoziiert wird, so deutet der Verlauf der Potentialkurven darauf hin, daß $^1\Sigma^*$ in $^2D_{3/2}$ und $^1\Sigma^{**}$ in $^2D_{5/2}$ dissoziiert werden. Mit dieser Zuordnung ist die Übereinstimmung für $^1\Sigma^*$ ziemlich gut. Für $^1\Sigma^{**}$ aber ist der aus den Kernschwingungstermdifferenzen berechnete Dissoziationswert viel zu klein. Da indessen nur zwei Termdifferenzen bekannt sind, kann der Wert innerhalb der möglichen Fehlergrenzen liegen.

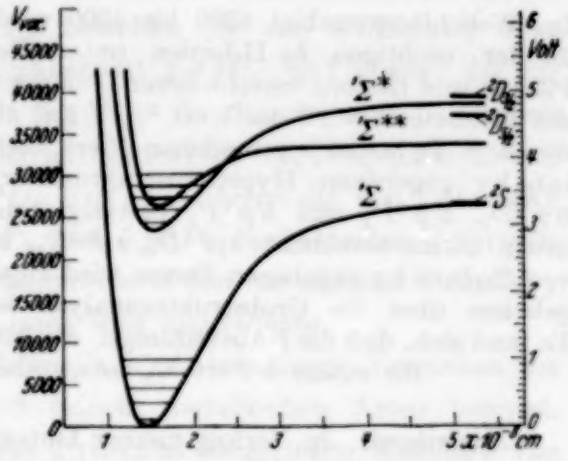


Fig. 3.

Tabelle 16.

Elektronenzustand	ν_e	r_e	ω_e	$2\omega_e x_e$	$3\omega_e y_e$	D Volt
$^1\Sigma$	0	$1{,}460 \cdot 10^{-8}$	1940,1	74,3	0,15	3,2
$^1\Sigma^*$	23 431	$1{,}569 \cdot 10^{-8}$	1701,7	90,3	—0,55	1,8
$^1\Sigma^{**}$	26 369	$1{,}610 \cdot 10^{-8}$	1794,5	231,8	—	0,8

Zum Schluß möchten wir dem Direktor des Instituts, Herrn Professor E. Hulthén, unseren herzlichen Dank sagen für sein förderndes Interesse während der Arbeit, und für sein großes Entgegenkommen, unsere Arbeit durch verbesserte Bogenkonstruktionen zu ermöglichen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1933.

[1]) Ph. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

Über den Kernspin des Arsens.

Von **A. S. Rao** in Waltair, Indien.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1933.)

Im Wellenlängengebiet 6300 bis 4300 wird die Hypferfeinstruktur von etwa 20 der wichtigen As II-Linien unter Verwendung von Lummer-Gehrcke-Platten und Etalons verschiedener Dicke untersucht. Für das Kernspinmoment des Arsenatoms wird der Wert $^3/_2\,(h/2\pi)$ abgeleitet, so den unabhängig davon durch S. Tolansky gefundenen Wert bestätigend. Es werden die von Tolansky gegebenen Hyperfeinstrukturintervalle der Terme $5s\,^3P_1$, $5s\,^3P_2$, $5p\,^3D_2$, $5p\,^3P_2$ und $5p\,^1P_1$ bestätigt und die Intervalle für die folgenden neuen Terme berechnet: $sp^3\,^3D_2$, $sp^3\,^3D_3$, $5p\,^3D_1$ und $5p\,^3D_3$. Für einige der von Tolansky gegebenen Terme wird angesichts der von mir gefundenen Ergebnisse über die Grobstrukturanalyse des As II die Zuordnung geändert. Es fand sich, daß die f-Auswahlregel, die Intervallregel und die Intensitätsregel, die einem i-Wert $^3/_2$ entsprechen, im allgemeinen gelten.

Einleitung. In Verfolg meiner Untersuchungen über die Grobstrukturanalyse des ersten Arsen-Funkenspektrums[1]) habe ich eine eingehende Untersuchung der Hyperfeinstruktur der zum As II gehörenden Linien im Wellenlängengebiet 6300 bis 4300 unternommen. Nach Aston gibt es nur ein Arsenisotop und die Hyperfeinstruktur der Linien, die dem Kernspin zugeordnet wird, wird nicht durch Isotopenverschiebungen kompliziert.

Während ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt war, erschien eine Mitteilung von S. Tolansky[2]), in der er über die Strukturanalyse der Linien mit den Wellenlängen 4888, 4985, 6023 und 6171 berichtet und zu dem Schluß gelangt, daß das dem Kern des As-Atoms zuzuschreibende Spinmoment $^3/_2$ beträgt. In einer Mitteilung an Current Science[3]), in der ich über die Fortsetzung der Grobstrukturanalyse des As II, die ich schon früher veröffentlicht hatte, berichtete, wies ich darauf hin, daß trotz der in gewissen Einzelheiten unrichtigen Zuordnung der von Tolansky benutzten Termwerte (die unveröffentlichten Daten von K. R. Rao entnommen sind) der Wert $^3/_2$ für das Kernspinmoment des As-Atoms durch eine Untersuchung der Feinstruktur der As II-Linien im Wellenlängengebiet 6300 bis 4300 bestätigt wird. Inzwischen hat Tolansky[4]) eine ausführliche

[1]) A. S. Rao, Proc. Phys. Soc. London **44**, 243, 1932; Cur. Sci. (Bangalore), August 1932.
[2]) S. Tolansky, Nature, 30. April 1932.
[3]) A. S. Rao, Current Science, August 1932.
[4]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 541, 1932.

Arbeit über den Kernspin des Arsens veröffentlicht. In der vorliegenden Arbeit werden diese Ergebnisse im Zusammenhang mit den von mir gemachten Beobachtungen diskutiert. Von vorn herein ist festzustellen, daß das von Tolansky als $5p\,^3D_1$ aufgefaßte Niveau in Wirklichkeit ein $5p\,^1P_1$-Term ist, und sein $5p\,^1P_1$ (das ich früher auch so bezeichnet habe) $5p\,^3P_1$ ist. Die Änderung der Zuordnung dieser Niveaus habe ich in einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) ausführlich diskutiert. Mit diesen Änderungen in der Termzuordnung betreffen die von Tolansky über $5p\,^3D_1$ gezogenen Schlüsse in Wirklichkeit $5p\,^1P_1$, und ebenso die für $5p\,^1P_1$ gezogenen in Wirklichkeit $5p\,^3P_1$. In der vorliegenden Arbeit wurden darüber hinaus die Feinstrukturintervalle der folgenden Terme ausgewertet: $sp^3\,^3D_2$, $sp^3\,^3D_3$, $5p\,^3D_1$, $5p\,^3D_3$, während die von Tolansky für $5s\,^3P_1$, $5s\,^3P_2$, $5p\,^3D_2$, $5p\,^3P_2$ und $5p\,^1P_1$ beobachteten Intervalle bestätigt wurden. Auf gewisse Widersprüche in den von mir und Tolansky beobachteten Strukturen einiger Linien wird hingewiesen.

Versuchsanordnung. Als Lichtquelle wird bei diesen Versuchen die Entladung durch den Dampf von reinem metallischen Arsen benutzt. Als Entladungsröhre dient eine aus Pyrexglas hergestellte Kapillare von etwa 1 mm Durchmesser und etwa 10 cm Länge, die an beiden Enden an weitere Röhren angeschmolzen ist, die ihrerseits zwei seitliche Ansätze für die Elektroden tragen. Das eine der weiteren Rohre hat ein Schälchen mit dem Metall, das beliebig neu gefüllt werden kann. Beim vorsichtigen Erhitzen des Schälchens macht sich das Auftreten des As-Dampfes durch eine helle, leicht grünliche Entladung bemerkbar. Die Röhre wird mittels einer Cenco „hy-vac" Pumpe evakuiert. Das Spektrum der Entladung wird in der Längsrichtung der Röhre photographiert. Diesen Röhrentyp benutze ich für die Untersuchungen der Funkenspektren von Arsen und Brom; es hat sich gezeigt, daß er im allgemeinen recht scharfe Linien liefert.

Die Struktur der im Wellenlängengebiete 6300 bis 4300 liegenden Linien des As II wurde mit einer Lummer-Gehrcke-Platte aus Quarz (8×200 mm^2), einer solchen aus Glas ($4{,}8 \times 135$ mm^2) und Etalons aus Platten geschmolzenen Quarzes von 2 und 2,5 mm Dicke in Verbindung mit einem Littrowschen Glasspektrographen untersucht. Die Dispersion des Spektrographen betrug etwa 36 Å pro Millimeter bei 6500 und 5,8 Å pro Millimeter bei 4000; das Prisma bestand aus extra dichtem Flintglas. Die Lummerplatte wurde immer in horizontaler Lage benutzt und zwischen Entladungsrohr und Spektrographenspalt aufgestellt. Das Licht der Kapillare wurde durch

[1]) A. S. Rao, Ind. Journ. Phys. „Further Investigation of the First Spark Spectrum of Arsenic" im Druck.

eine Linse fast parallel gemacht und fiel dann streifend auf die ebenen Plattenoberflächen — wobei für die entstehenden Streifen beide Flächen benutzt wurden. Nach Austritt aus der Platte wird das Licht auf dem Spektrographenspalt vereinigt, und in dem entstehenden Spektrum hat jede Linie ihr charakteristisches Streifensystem. Mit der Lummerplatte aus Quarz wird zwischen erster Linse und der Platte ein Doppelbildprisma benutzt, um den ordentlichen vom außerordentlichen Strahl zu trennen.

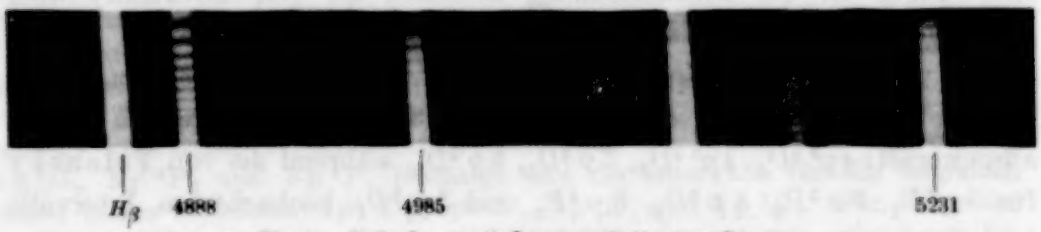


Fig. 1. Aufnahme mit Lummerplatte aus Quarz.

Obgleich in jedem Falle das ganze Muster photographiert wird, erweist sich doch gewöhnlich nur die Hälfte als gut definiert, und diese wird dann zu Meßzwecken ausgewählt.

Zur Berechnung des Abstandes eines Satelliten vom Hauptstreifen wird die Formel von McLennan[1]) mit einer von Wali Mohammad[2]) vorgeschlagenen Modifizierung benutzt. $\mathrm{d}\lambda$ für irgendeinen Satelliten ist durch die Beziehung

$$\mathrm{d}\lambda = \frac{x}{y}\,\mathrm{d}\lambda_m$$

gegeben, wo x den Abstand des Satelliten von dem Hauptstreifen in m-ter Ordnung bedeutet, y der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Hauptstreifen der m-ten und $(m+1)$-ten Ordnung ist und

$$\mathrm{d}\lambda_m = \frac{n\lambda^2}{n^2\lambda - 4t^2\mu\dfrac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}\lambda}}$$

für die Lummerplatte und

$$\mathrm{d}\lambda_m = \frac{\lambda^2}{2\mu e}$$

für das Etalon ist, wobei die Buchstaben ihre übliche Bedeutung haben.

Ergebnisse. Die Beobachtungen über die Hyperfeinstruktur der in dieser Arbeit untersuchten Linien des As II sind in Tabelle 1 zusammen-

[1]) J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 243, 1915.
[2]) Wali Mohammad, Phil. Mag. **14**, 112, 1927.

Tabelle 1. Hyperfeinstruktur der Linien des As II.

λ	Zuordnung	Feinstruktur	
		Verfasser	Tolansky
6170,5 (10)	$5s\ ^3P_1 - 5p\ ^1P_1$	100, 0, 80, 115, 200 (2) (10) (1) (0) (6)	118, 0, 76, 124, 201 (5) (20) (2) (2) (15)
6110,3 (10)	$5s\ ^1P_1 - 5p\ ^3P_1$	309, 285, 200, 0 (1) (3) (6) (10)	einfach
6022,8 (10)	$5s\ ^3P_0 - 5p\ ^1P_1$	190, 120, 0 (1) (2) (3)	198, 120, 0 (1) (2) (3)
5685,7 (8)	—	80, 0, 80, 420 (4) (10) (4) (3)	—
5657,2 (8)	$5s\ ^3P_2 - 5p\ ^3P_1$	0, 100, 180 (4) (3) (2)	0, 117, 195, 225 (4) (3) (2) (1)
5651,5 (10)	$5s\ ^3P_2 - 5p\ ^3D_3$	0, 80, 130 (3) (2) (1)	0, 74, 112 (3) (2) (1)
5558,3 (10)	$5s\ ^3P_1 - 5p\ ^3D_2$	90, 0, 40, 107, 169 (2) (10) (2) (7) (2)	85, 0, 37, 112, 158 (4) (20) (5) (10) (5)
5498,0 (10)	$5s\ ^3P_0 - 5p\ ^3D_1$	0, 95, 240 (3) (2) (1)	einfach
5331,5 (10)	$5s\ ^3P_2 - 5p\ ^3P_2$	0, 90, 130 (3) (2) (1)	0, 88, 119 (3) (2) (1)
5231,5 (8)	$5s\ ^3P_1 - 5p\ ^3P_0$	0, 190, 300 (3) (2) (1)	0, 197, 326 (3) (2) (1)
4985,6 (8)	$5s\ ^3P_1 - 5p\ ^3P_1$	0, 185, 285 (3) (2) (1)	0, 194, 311 (3 (2) (1)
4888,7 (8)	$5s\ ^3P_0 - 5p\ ^3P_1$	0, 210, 650 (3) (0) (2)	einfach
4730,9 (10)	$5s\ ^3P_1 - 5p\ ^3P_2$	0, 125, 200 (3) (2) (1)	0, 139, 230 (3) (2) (1)
4707,8 (10)	—	0, 82, 140 (3) (2) (1)	einfach
4371,4 (8)	$sp^3\ ^3D_3 - 5p\ ^3D_2$	0, 100, 260, 480, 635 (10) (0) (7) (5) (3)	—
4336,9 (9)	$sp^3\ ^3D_2 - 5p\ ^3D_1$	0, 170, 290 (3) (2) (1)	0, 160, 274, 321 (4) (3) (2) (1)

gestellt, die zum besseren Vergleich auch die von Tolansky beobachteten Strukturen bringt. Die in der Tabelle angeführten Messungen sind Mittel aus zwei oder drei unabhängigen Bestimmungen von den verschiedenen Platten, die mit den Lummerplatten und mit den Etalons aufgenommen waren. Die Intervalle in Tabelle 1 sind in Einheiten von $cm^{-1} \cdot 10^{-3}$ angegeben, und ihre Zuordnung stammt ausschließlich von mir.

Zur Analyse komplexer Linien, die nur unvollkommen aufgelöst sind, wurde zur Deutung der beobachteten Streifen die von Goudsmit und Fisher[1]) stammende graphische Methode angewendet. Diese Methode

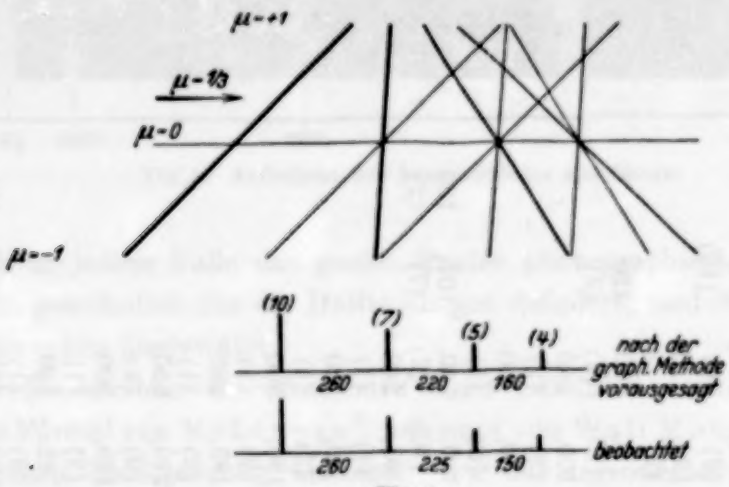


Fig. 2.

wird durch Fig. 2 illustriert, die eine Zeichnung der Anordnung für die Kombination $sp^3\,{}^3D_3 - 5p\,{}^3D_2$ ($\lambda = 4371{,}38$) darstellt. In der üblichen Bezeichnung gibt μ das Verhältnis der Intervallfaktoren des höheren und tieferen Terms, und wie die unter der Zeichnung wiedergegebene Linienstruktur zeigt, fügt sich die beobachtete Anordnung bei $\mu = 1/3$ ein. Daraus geht hervor, daß der Intervallfaktor für den tieferen Term $sp^3\,{}^3D_3$ dreimal so groß ist wie der des oberen Terms $5p\,{}^3D_2$. Die Intensitäten für die verschiedenen Übergänge in „f" sind nach Formeln berechnet, die von Hill[2]) herrühren.

Es folgen nun die Einzelheiten in den Strukturen der verschiedenen Linien.

1. $\lambda = 5231{,}5\ (8) = 5s\,{}^3P_1 - 5p\,{}^3P_0$.

Diese Linie wurde von Tolansky untersucht, der aber keine Zuordnung für sie gab. Da das Niveau $5p\,{}^3P_0$ einfach ist, stammt ihre Struktur voll-

[1]) S. Goudsmit u. R. A. Fisher, Phys. Rev. **37**, 1047, 1931.
[2]) E. L. Hill, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 779, 1929.

ständig von der des Terms $5s\,^3P_1$. Die Linie liefert ein nach Violett abnehmendes scharfes Triplett mit den Intervallen 190 ($= 5 \times 38$) und 110 (annähernd $= 3 \times 38$). Die Intervalle dieses Terms verhalten sich wie 5 : 3, woraus sich für die f-Werte der Hyperfeinniveaus $^5/_2$, $^3/_2$ ind $^1/_2$ ergeben. Da dies nur möglich ist, wenn das Kernspinmoment $i = {}^3/_2$ beträgt, so wird daraus geschlossen, daß das Spinmoment des Arsenkerns den Wert $^3/_2$ hat. Die Struktur dieser Linie ist in Fig. 3 und der Mikrophotometerkurve (Fig. 6) wiedergegeben. In Fig. 3 sind die relativen Lagen der Hyperfeinniveaus der beiden Terme mit den erlaubten Übergängen, die das beobachtete Bild ergeben, gezeigt.

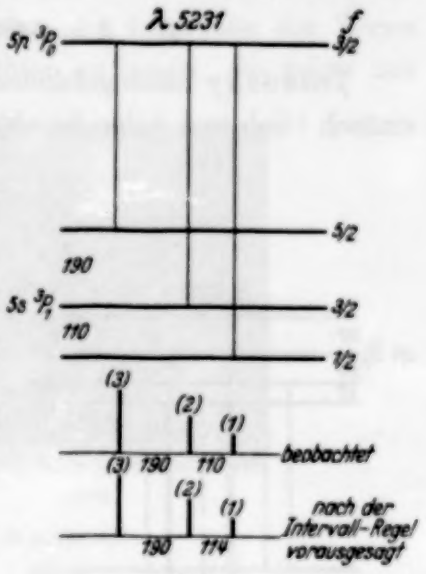


Fig. 3.

Der aus der Struktur dieser Linie abgeleitete Wert für i wird durch Beobachtungen an der Hyperfeinstruktur anderer Linien, die nun folgen, bestätigt.

Der Intervallfaktor für den Term $5s\,^3P_1\left(= \frac{190 \cdot 2}{5}\right)$, nämlich 76 stimmt sehr gut mit dem von Tolansky gefundenen Wert 78 überein.

2. $\lambda = 5558{,}3\,(10) = 5\,s\,^3P_1 - 5\,p\,^3D_2$.

Zwischen der von mir beobachteten und der von Tolansky beschriebenen Struktur herrscht gute Übereinstimmung. Die theoretische und beobachtete Struktur zeigt Fig. 4. Die Intervalle des Terms $5\,p\,^3D_2$ sind 90, 65 und 42, was genau der Intervallregel entspricht und für den Term $5\,p\,^3D_2$ den Intervallfaktor 26 liefert, während Tolansky 24 fand.

3. $\lambda = 4371{,}4\,(8) = sp^3\,^3D_3 - 5\,p\,^3D_2$.

Diese Linie ist von Tolansky nicht untersucht worden. Da die Intervalle des oberen Terms aus der Analyse der vorigen Linie bekannt sind, läßt sich die Struktur des tieferen Terms aus der Zeichnung (Fig. 2) ermitteln, in die sich die beobachtete Anordnung bei $\mu = {}^1/_3$ einfügt. Die Linie ist gut aufgelöst und weist eine Quintettstruktur auf, deren Komponente bei 100 sehr schwach ist, während die übrigen Satelliten eine scharfe Serie bilden, die nach Violett schwächer wird und die Intervalle 260, 220 und 155 besitzt. Das Niveauschema der betrachteten Kombination gibt Fig. 5, aus der hervorgeht, daß die Intervalle des Terms $sp^3\,^3D_3$ 350, 280 und 195 betragen.

Es sei hinzugefügt, daß der schwache Satellit bei 100 in diesem Schema keinen Platz findet.

$$4. \quad \lambda = 5498{,}0\ (10) = 5\,s\,{}^3P_0 - 5\,p\,{}^3D_1.$$

Tolansky hatte gefunden, daß diese Linie selbst bei hoher Auflösung einfach blieb und keine Struktur zeigte. Ich fand, wenn die Linie mit der

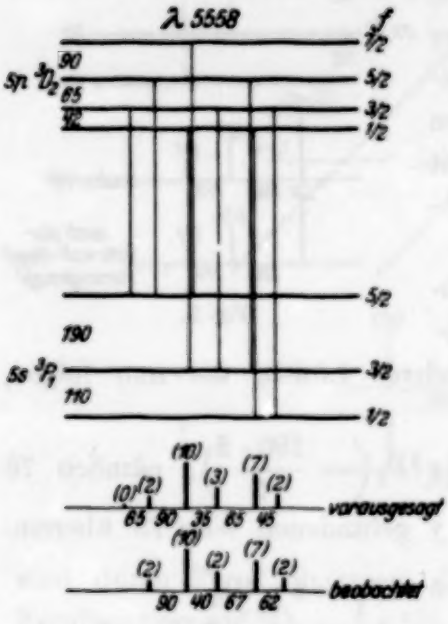


Fig. 4.

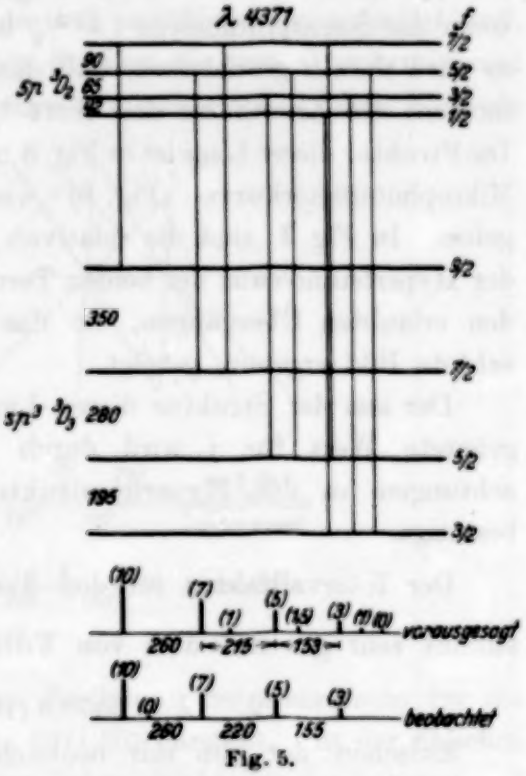


Fig. 5.

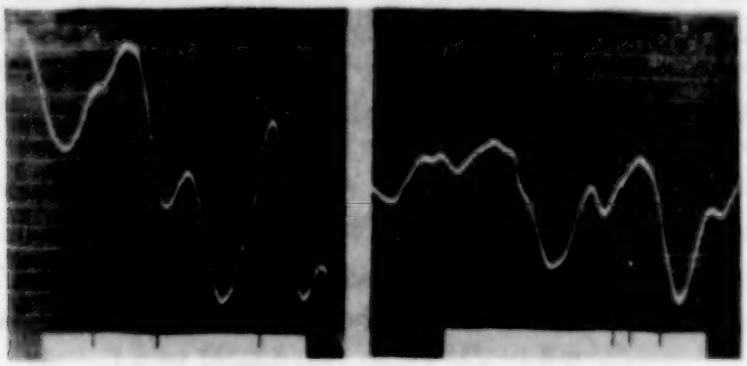
Lummerplatte aus Quarz aufgelöst wurde, deutlich die zwei in Tabelle 1 angegebenen Satelliten. Die Linie wird nach Violett schwächer, was darauf hindeutet, daß das Niveau $5\,p\,{}^3D_1$ verkehrte Struktur haben muß. Die Intervalle des Terms $5\,p\,{}^3D_1$ betragen 95 und 145, während die Intervallregel 87 und 145 verlangen würde, was ganz gut übereinstimmt. Hieraus ergibt sich ein Intervallfaktor — 58 für den Term $5\,p\,{}^3D_1$.

$$5. \quad \lambda = 4336{,}9\ (9) = s\,p^3\,{}^3D_2 - 5\,p\,{}^3D_1.$$

Die von mir beobachtete Struktur dieser Linie stimmt mit der von Tolansky angegebenen überein, abgesehen von der schwachen Komponente bei 321, die auf meinen Platten fehlt. Da die Struktur des höheren Terms bekannt ist, wurde die des tieferen abgeleitet. Interessant ist die Bemerkung, daß die Aufspaltung des Terms $s\,p^3\,{}^3D_2$ verhältnismäßig sehr schmal ist, während die von $s\,p^3\,{}^3D_3$ sehr weit erscheint.

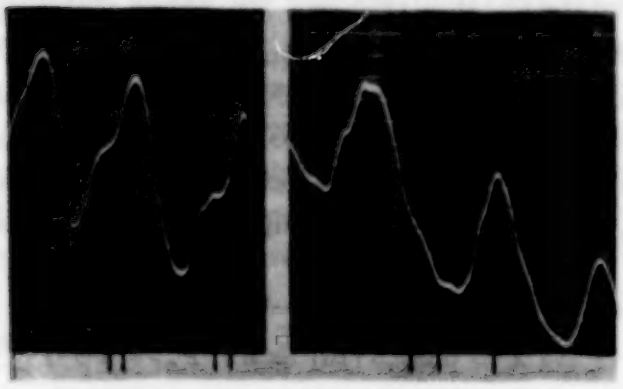
6. $\lambda = 4888{,}7\ (8) = 5\,s\,^3P_0 - 5\,p\,^3P_1$.

Diese Linie bezeichnete Tolansky als einfach. Theoretisch sollte sie eine einfache Triplettstruktur aufweisen, wenn die Intervalle des Terms $5\,p\,^3P_1$ genügend groß sind, um sich beobachten zu lassen. Sie zeigte mit



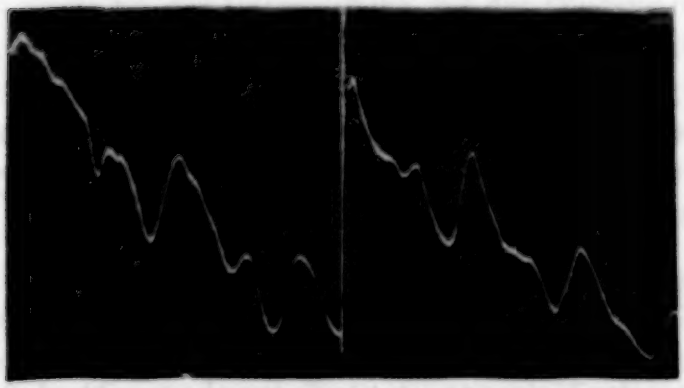
6170 6110

Fig. 6. Quarz-Lummer-Platte (8 × 200 mm).



4888 4730

Fig. 6. Quarz-Lummer-Platte (8 × 200 mm).



5231 ($^3P_1$, $^3P_0$) 4985 ($^3P_1$, $^3P_1$)

Fig. 6. Quarz-Lummer-Platte.

der Lummerplatte aus Quarz zwei Satelliten, die in Tabelle 1 verzeichnet sind (vgl. Fig. 6).

7. $\lambda = 4985{,}6\ (8) = 5\,s\,^3P_1 - 5\,p\,^3P_1$.

Die von mir und Tolansky gefundenen Strukturen sind praktisch einander gleich, was zu der Vermutung führt, daß, da die Linien die Intervalle des Terms $5\,s\,^3P_1$ aufweisen, die Aufspaltung des Terms $5\,p\,^3P_1$ sehr gering sein sollte. Aber dann läßt sich die Beobachtung an 4888 nicht erklären.

8. $\lambda = 5657{,}2\ (8) = 5\,s\,^3P_2 - 5\,p\,^3P_1$.

Die von mir beobachteten Intervalle stimmen mit den von Tolansky gegebenen überein; aber der Satellit bei 225 ist auf meinen Platten nicht zu finden.

9. $\lambda = 6110{,}3\ (10) = 5\,s\,^1P_1 - 5\,p\,^3P_1$.

Tolansky hatte für diese Linie nur eine kleine Verbreiterung nach Rot gefunden. Bei der Analyse mit der Lummerplatte aus Quarz und Aufnahme mit Eastman hyperempfindlichen panchromatischen Platten fanden sich außer einem starken Satelliten bei — 200 zwei weitere schwache. In Fig. 6 sind sie deutlich zu sehen. Das spricht nicht für die Annahme, daß die Intervalle von $5\,s\,^1P_1$ klein und zu vernachlässigen sind, wie Tolansky annimmt.

10. $\lambda = 4730{,}9\ (10) = 5\,s\,^3P_1 - 5\,p\,^3P_2$,
11. $\lambda = 5331{,}5\ (10) = 5\,s\,^3P_2 - 5\,p\,^3P_2$.

Die Struktur dieser beiden Linien stimmt mit der von Tolansky gefundenen überein.

12. $\lambda = 5651{,}5\ (10) = 5\,s\,^3P_2 - 5\,p\,^3D_3$.

Tolansky hat diese Linie untersucht, wenn er für sie auch keine Zuordnung gegeben hat. Es handelt sich um eine schlecht aufgelöste Linie und die beobachtete Anordnung schneidet die Zeichnung bei $\mu = {}^4/_{30}$, was für die Intervalle des Terms $5\,p\,^3D_3$ 18, 14, 10 liefert.

13. $\lambda = 4707{,}8\ (10)$ (früher von mir als $5\,s\,^1P_1 - 5\,p\,^1S_0$ zugeordnet und so von Tolansky angegeben).

Dies ist eine der Linien, von denen Tolansky angibt, daß sie nur eine geringe Verbreiterung nach Rot hin zeigen. Es fanden sich jedoch zwei

Satelliten bei 82 und 140. Da sie nach Violett schwächer werden, zeigt, wenn die bisherige Zuordnung angenommen wird, der Term $5s\,^1P_1$ reguläre Struktur mit den Intervallen 82 und 50. Bei der wiederholten Prüfung der Aufnahmen von Arsenentladungen unter verschiedenen Anregungsbedingungen stellte sich heraus, daß die Linie $\lambda = 4010{,}66$ (5), die für die Kombination $5s\,^3P_1 - 5p\,^1S_0$ gewählt war, nicht sicher zum einfach ionisierten Arsenatom gehört. Daraufhin wurde die Zuordnung geändert und ich wählte die Linie $\lambda = 4352{,}25$ (10) für den Übergang $5s\,^1P_1 - 5p\,^1S_0$. Jedoch konnte die Hyperfeinstruktur dieser Linie nicht untersucht werden, weil eine andere starke Linie bei $\lambda = 4353$ daneben liegt. Die Zuordnung des Niveaus $5p\,^1S_0$ ist daher nur als vorläufig zu betrachten.

14. $\lambda = 6022{,}8$ (10) $= 5s\,^3P_0 - 5p\,^1P_1$,
15. $\lambda = 6170{,}5$ (10) $= 5s\,^3P_1 - 5p\,^1P_1$.

Auch hier stimmen wieder die von mir und Tolansky angegebenen Strukturen überein. Aus den Intervallen von $\lambda = 6023$ hat Tolansky die Intervalle von $5p\,^1P_1$ abgeleitet und aus den bekannten Intervallen von $5s\,^3P_1$ konnte die Feinstruktur für $\lambda = 6171$ vorausgesagt werden. Tolansky hat gezeigt, daß zwischen den vorausgesagten und gefundenen Abständen für die Linie $\lambda = 6171 = 5s\,^3P_1 - 5p\,^1P_1$ eine bemerkenswert gute Übereinstimmung vorhanden ist. Die Struktur des Niveaus, das er $5p\,^3D_1$ nennt, sollte jedoch dem Term $5p\,^1P_1$ zugeschrieben werden. Die Struktur von 6171 ist in Fig. 6 wiedergegeben.

16. $\lambda = 5685{,}7$ (8) (nicht zugeordnet).

Die Linie zeigte bei der Untersuchung mit der Quarzplatte an beiden Seiten verschwommene Ansätze; aber mit der Lummerplatte aus Glas ließ sie sich deutlich auflösen und ergab die in Tabelle 1 verzeichnete Struktur.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß die von Tolansky untersuchte Linie $\lambda = 4340{,}4$ (15) überhaupt nicht dem Arsen angehört. Das Arsen hat bei 4340 keine Linie; es gibt aber eine Wasserstofflinie dieser Wellenlänge, die auf den Platten als die Linie einer Verunreinigung erschien, aber keinerlei Struktur zeigte. Da die von Tolansky gegebene Struktur mit der von mir für $\lambda = 4371{,}4$ (8) $= sp^3\,^3D_3 - 5p\,^3D_2$ beobachteten übereinstimmt, so ist das möglicherweise ein Druckfehler für 4371.

Tabelle 2.

Term	Feinstrukturintervalle		Termintervallfaktoren	
	Rao	Tolansky	Rao	Tolansky
$5s\,^3P_0$	null	null	null	null
$^3P_1$	190, 110	194, 117	76	78
$^3P_2$	110, 71, 43	117, 83, 50	29	33
$^1P_1$(?)	82, 50	klein	33	klein
$sp^3\,^3D_2$	20, 15, 9	—	6	—
$^3D_3$	350, 280, 195	—	78	—
$5p\,^3D_1$	— 95, — 145	—	— 58	—
$^3D_2$	90, 65, 42	84, 60, 36	26	24
$^3D_3$	18, 14, 10	—	4	—
$^1D_2$	—	—	—	12
$5p\,^3P_0$	null	null	null	null
$^3P_1$	klein?	klein	klein	klein
$^3P_2$	42, 30, 18	46, 33, 20	12	13
$^1P_1$	120, 70	120, 78	48	50
$^3S_1$	—	48, 29	—	14

Bemerkung: $5s\,^1P_1$-Niveau zweifelhaft, $5p\,^3P_1$ ist bei Tolansky $5p\,^1P_1$, $5p\,^1P_1$ ist bei Tolansky $5p\,^3D_1$.

In Tabelle 2 sind die Feinstrukturintervalle der Terme der $5s$-, $5p$- und sp^3-Knfigurationen, die von mir untersucht woorden sind, gemeinsam mit den Intervallfaktoren gegeben. Zum besseren Vergleich sind auch die Intervalle und Intervallfaktoren von Tolansky hinzugefügt.

Aus dem Verhältnis der Intervallfaktoren für die Feinstrukturen der $5s\,^3P$-Terme muß man schließen, daß es sich hier um eine deutliche Abweichung vom normalen oder Russell-Saundersschen Koppelungstyp handelt, wie schon Tolansky bemerkt hat. Auf Grund einer Betrachtung der Intervallverhältnisse der $mp\,^3P$-Terme in den Grobstrukturmultipletten der Spektren des betrachteten Typs habe ich darauf hingewiesen, daß dies Verhältnis auf eine fortschreitend zunehmende Abweichung vom (SL)-Koppelungstyp hindeutet. Diese Ansicht erfährt hier eine Stütze aus den Hyperfeinstrukturbeobachtungen.

Zum Schluß möchte ich dem tiefen Dank Ausdruck verleihen, zu dem ich Herrn Dr. A. L. Narayan vom Kodaikanal Observatory für wertvolle Leitung und Rat im Verlauf dieser Arbeit sowie Herrn Dr. K. R. Rao für Interesse und Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit verpflichtet bin.

Bemerkung, hinzugefügt am 28. April 1933. Aus der obigen Untersuchung geht klar hervor, daß, während der Verfasser mit Tolansky im allgemeinen übereinstimmt, er insofern von ihm abweicht, als er für vier Linien eine deutliche Struktur findet, die Tolansky als einfach gefunden hat, nämlich die Linien mit den Wellenlängen 6110, 5489, 4888 und 4707. Wir haben vor Kurzem von Hilger ein variables Fabry-Perotsches Interferometer erhalten und ich bin dabei, eine weitere Untersuchung über die Feinstruktur dieser Linien in Angriff zu nehmen.

Präzisionsmessungen in der *L*-Serie der Elemente Molybdän und Silber.

Von **Philip Haglund** in Upsala.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1933.)

Ein neues Vakuumtubusspektrometer für Präzisionsmessungen in dem längeren Wellenlängenbereich nach dem Umlegeverfahren von Siegbahn wird beschrieben. Im Anschluß dazu wird ein Bericht über die Neumessung der Linien 42 Mo $L\alpha_1$, β_1, 47 Ag $L\alpha_1$, α_2, β_1, β_2 und ν_1 gegeben.

In der *L*-Serie sind früher Messungen hauptsächlich von Coster[1]) und Hjalmar[2]) ausgeführt worden. Bei diesen Untersuchungen wurde ein Vakuumspektrometer mit dem Spalt vor dem Kristall gebraucht. Ein Vakuumspektrometer nach Art der „Tubusspektrometer", für Präzisionsmessungen bestimmt, wurde schon im Jahre 1928 am hiesigen Institut gebaut und von v. Friesen[3]) beschrieben. Die Anwendung dieses Apparats war jedoch insofern begrenzt, als es nur für Reflexionswinkel in einem ziemlich beschränkten Bereich brauchbar war. Später hat auch R. T. W. Bingham[4]) über ein Vakuumtubusspektrometer berichtet. Das Auflösungsvermögen desselben war jedoch infolge des kurzen Tubus sehr gering, was seine Brauchbarkeit für Präzisionsmessungen beeinträchtigte.

Im Jahre 1931 wurde im hiesigen Institut ein neuer Typus eines kleineren Vakuumtubusspektrometers gebaut. Mit den Erfahrungen, die mit diesem Apparat gewonnen wurden, ist dann im Sommer 1932 ein neues, größeres Spektrometer ausgeführt. Es handelt sich also hier um ein Spektrometer, mit dem die Wellenlängen nach derselben Meßmethode ermittelt werden wie bei dem früheren Tubusspektrometer[5]), d. h. durch das Umlegeverfahren nach M. Siegbahn. Dieses Vakuumtubusspektrometer wurde durch Änderung eines älteren Spektrometers hergestellt, was aus der Konstruktionszeichnung (Fig. 1) hervorgehen dürfte.

---

[1]) D. Coster, Phil. Mag. **43**, 1070, 1922.
[2]) E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **7**, 341, 1921.
[3]) S. v. Friesen, ebenda **58**, 781, 1929.
[4]) R. T. W. Bingham, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 266, 1931.
[5]) Siehe Manne Siegbahn u. A. B. Leide, Phil. Mag. **38**, 647, 1919, sowie auch z. B. A. Larsson, ebenda (7) **3**, 1136, 1927.

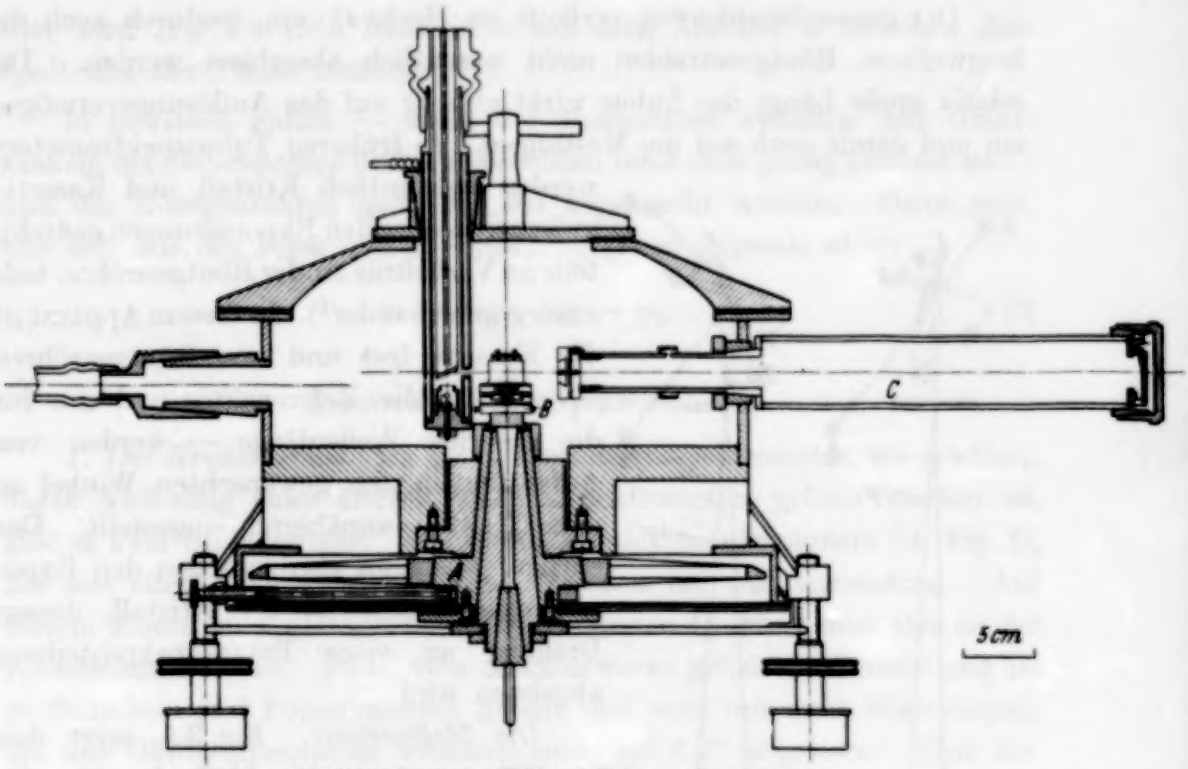


Fig. 1. Vertikalschnitt des Vakuum-Tubusspektrometers.

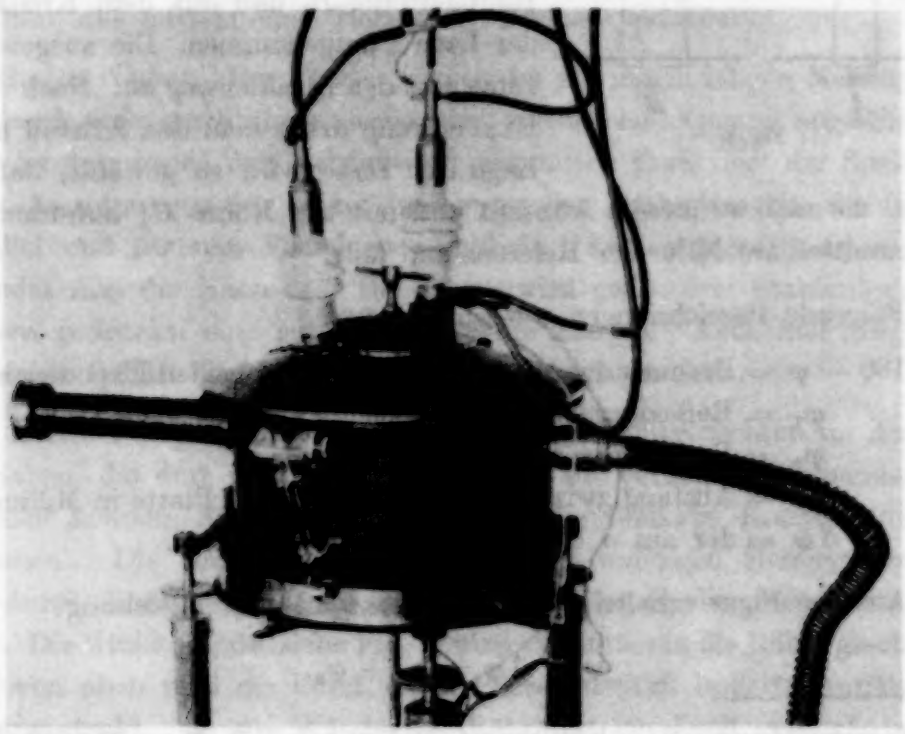


Fig. 2. Das Vakuum-Tubusspektrometer.

Der ganze Strahlenweg verläuft im Hochvakuum, wodurch auch die langwelligen Röntgenstrahlen nicht wesentlich absorbiert werden. Die relativ große Länge des Tubus wirkt günstig auf das Auflösungsvermögen ein und damit auch auf die Messungen. In früheren Tubusspektrometern werden bekanntlich Kristall und Kassette zwischen den beiden Exponierungen gedreht, teils im Verhältnis zu der Röntgenröhre, teils auch gegeneinander[1]). In diesem Apparat ist die Kassette fest und zwei Röntgenröhren — eine für die Referenzlinie und eine für die gesuchte Wellenlänge — werden von Anfang an in den gewünschten Winkel zu dem Kristall annähernd eingestellt. Das einzige, was man also zwischen den Exponierungen dreht, ist der Kristall, dessen Drehung an einer Präzisionskreisteilung abgelesen wird.

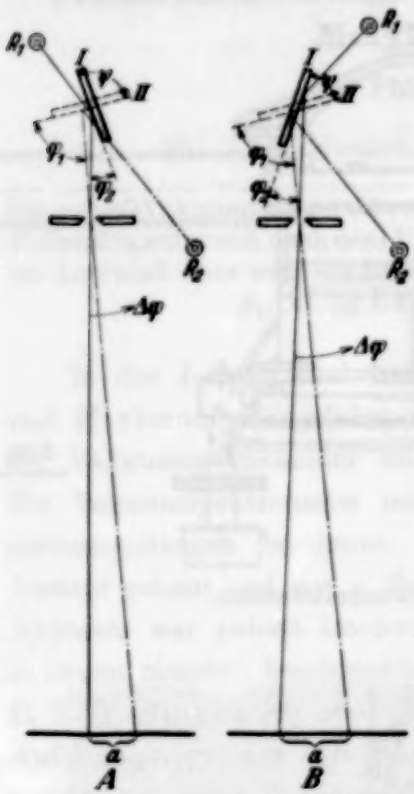


Fig. 3.

Die Meßmethode. Fig. 3 A zeigt den Strahlenweg und die Methode für die Messungen. Die Referenzlinie wird mit der Röntgenröhre R_1 und mit dem Kristall in der Lage I aufgenommen. Die ausgezogene Linie gibt den Strahlenweg an. Nach dieser Exponierung dreht man den Kristall in die Lage II. Diese wird so gewählt, daß die Linie, die man zu messen wünscht und mit der Röhre R_2 aufnimmt, in die unmittelbare Nähe der Referenzlinie fällt.

Folgende Bezeichnungen werden benutzt:

$180 - \psi$ = Drehung des Kristalls zwischen den beiden Exponierungen,
φ_1 = Reflexionswinkel der gesuchten Linie,
φ_2 = Reflexionswinkel der Referenzlinie,
a = Abstand zwischen den Linien auf der Platte in Millimeter,
$\Delta\varphi$ = der aus a berechnete Korrektionswinkel.

Aus der Figur erhalten wir unmittelbar folgende Gleichung:

$$\psi + \Delta\varphi = \varphi_1 + \varphi_2. \qquad (1)$$

[1]) Siehe Manne Siegbahn u. A. B. Leide, Phil. Mag. **38**, 647, 1919, sowie auch z. B. A. Larsson, ebenda (7) **3**, 1136, 1927.

Hier wird $\Delta\varphi$ von dem Abstand a und dem Abstand R zwischen dem Spalt und der Platte bestimmt.

In gewissen Fällen — wenn der Unterschied zwischen den Glanzwinkeln der Referenzlinie und der gesuchten Linie groß genug gewesen ist — sind die Röntgenröhren nach Fig. 3B angebracht worden. Dann geht, was sich aus der Figur ergibt, Gleichung (1) in folgende über:

$$\psi + \Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2. \tag{2}$$

Beschreibung des Spektrometers.

1. Der Kristallkonus. Da das Vakuumtubusspektrometer, wie erwähnt, durch Änderung eines älteren Vakuumspektrometers gebaut worden ist, gibt es zwei Stahlkonusse. Von diesen kommt nur der äußere (A, Fig. 1), der mit einer Präzisionskreisteilung versehen ist, zur Anwendung. Auf diesem Konus sitzt der Kristalltisch (B), dessen Drehung man also an der Kreisteilung abliest. Diese vom Askaniawerke gelieferte Kreisteilung ist in Teile von je 5 Bogenminuten geteilt und wird mit zwei Mikroskopen, die mit Okularmikrometer versehen sind, auf 0,2″ abgelesen. Eine Anordnung für den Kristallkonus verhindert eine Drehung von diesem während der Exponierung. Die Konusse werden in ihrer Lage von einem Gewicht gehalten, das mittels eines Hebels die Konusse aufdrückt.

2. Der Tubus. Der Tubus (C) besteht aus einem langen Messingrohr, das durch einen geschliffenen Konus dem eigentlichen Apparat angeschlossen ist. An dem gegen den Kristalltisch gewandten Ende liegt der Spalt und noch Anordnungen für seine Justierung der Drehungsachse des Konus parallel und für sein Verschieben seitlich. Am entgegengesetzten Ende befindet sich die Kassette. Die Platte wird gegen drei Stahlknöpfe von Federn gedrückt, eine gerade vor jedem Knopfe. Auch hier sorgt ein konischer Schliff für die Dichtung des Kassettendeckels.

3. Die Röntgenröhre. Um Platz für zwei Röntgenröhren im Apparat zu haben, die dort jede beliebige Stellung im Verhältnis zueinander einnehmen können, haben sie eine etwas ungewöhnliche Konstruktion bekommen. Die Röhren bestehen aus doppelwandigen Messingzylindern, die durch Konusse jede mit ihrem Deckel des Spektrometers vereinigt sind. Die Glühkathode (siehe Fig. 4) wird von unten in die Röhre geschraubt und von oben wird die durch einen Porzellanschliff isolierte Antikathode hineingesteckt. In die Wände der Röhre ist ein Loch gebohrt, um die Röntgenstrahlen hindurchzulassen. Die Kühlung des Zylinders und der

Glühkathode wird dadurch erzielt, daß man Wasser durch den Raum zwischen den äußeren und inneren Wänden der Röhre zirkulieren läßt.

Da die Röhren mittels Konusse an die Deckel angeschlossen sind, ist es sehr leicht und bequem, die Röhren zu entfernen, um sie z. B. zu reinigen oder Glühspiralen auszutauschen. Die Konstruktion hat sich auch als sehr gut erwiesen sowohl in bezug auf Betriebssicherheit als auch auf Intensität.

Das gebrauchte Hochspannungsaggregat liefert eine Maximalspannung von 11 kV. Mit dieser Spannung und einer Stromstärke durch die Röhre

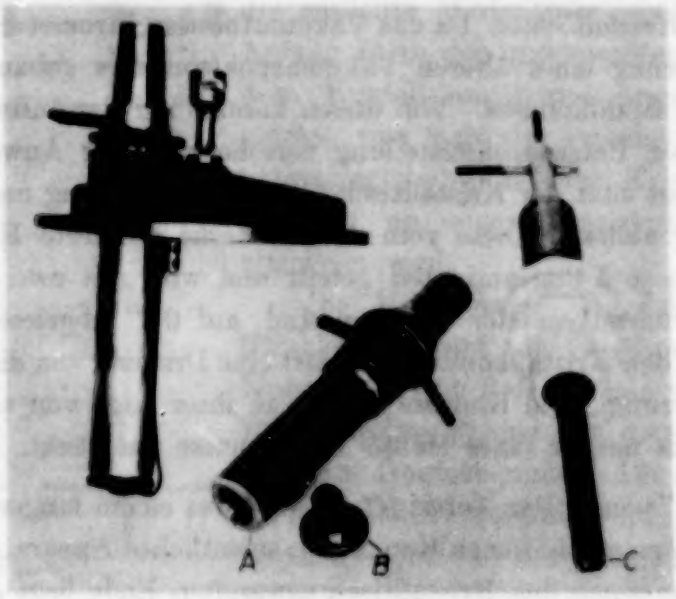


Fig. 4. Die Röntgenröhren.
A Der Zylinder. *B* Die Glühkathode. *C* Die Antikathode.

von 30 mA werden die Linien Cu $K\alpha_{1,2}$ gut exponiert in 7 Minuten erhalten. Die Spaltbreite betrug dann 0,08 mm. Auch bei den längeren Exponierungsdauern bis zu 4 Stunden, die in gewissen Fällen zur Anwendung gekommen sind, haben die Röntgenröhren ohne Störung funktioniert.

Das ganze Vakuumtubusspektrometer, also auch die Röntgenröhren, wird durch ein Tombakrohr mit einer Scheibenmolekularpumpe evakuiert. Das Vorvakuum wird mit einer Ölpumpe erhalten. Das gewünschte Röntgenvakuum bekommt man in weniger als 10 Minuten.

Einjustierung des Spektrometers.

Die hier in Betracht kommenden Einjustierungen sind größtenteils schon früher beschrieben. So ist bei der Justierung der Mikroskope, des

Spaltes und des Kristalls in der Hauptsache nach S. v. Friesen verfahren worden[1]).

Der durch einen Fühlhebel ausgemessene Abstand zwischen dem Spalt und der Platte wurde zu 404,72 mm bestimmt. Bei einer Wellenlänge von ungefähr 4000 X-E. und mit einem Kalkspatkristall entspricht dann jedes Millimeter an der Platte 11 X-E.

Der Kristalltisch ist mit Anordnungen versehen für die Erfüllung der gewöhnlichen Anforderungen an die Einjustierung der Kristallfläche: die Drehungsachse muß mit der Kristallfläche parallel und zusammenfallend sein.

Um die Lage der Röntgenröhren zu fixieren, sind die Deckel ringsum in ganze Grade geteilt. Der untere Deckel mit der äußeren Röhre wird im Verhältnis zu einem Index an dem Spektrometer orientiert. Um die Nullage der Röhre zu finden, d. h. die Lage, wo die Linie Fadenkreuz—Spalt —Drehungsachse auch durch den Brennfleck der Antikathode geht, wird durch einen vertikalen Spalt in die Kassette, gerade vor dem Fadenkreuz, hineingeleuchtet. Den Deckel dreht man danach bis das Spaltbild an die Antikathode fällt. Jetzt wird die Lage des Deckels abgelesen.

Der obere oder kleinere Deckel wird im Verhältnis zu einem Index an dem unteren Deckel orientiert. Da man die Nullage in diesem Falle nicht wie oben bestimmen kann, wird der Kristall, z. B. für die Aufnahme der Linie Cu $K\alpha_1$, eingestellt. Den Deckel dreht man um den doppelten Glanzwinkel von einer nach Augenmaß bestimmten Nullage und exponiert die Platte. Wenn man das optische Licht der Röhre nicht durch eine Aluminiumfolie wegnimmt, wird ein schwarzes Band, nach optischen Reflexionsgesetzen reflektiert, auf der Platte erhalten. Um die größte Intensität bei den folgenden Exponierungen zu erhalten, muß dieses Band gerade über das Fadenkreuz fallen. Bei Kenntnis des Abstandes zwischen Spalt und Platte kann man den Winkel berechnen, um den die Röntgenröhre in die eine oder andere Richtung gedreht werden muß, um diese Bedingung erfüllt zu bekommen. Damit ist auch die Nullage dieser Röhre bestimmt.

Es ist auch von Bedeutung, daß der Brennfleck und das Fadenkreuz in derselben Höhe sind. Diese Justierung wird durch Probeaufnahmen geprüft.

---

[1]) S. v. Friesen, l. c.

Ausführung einer Präzisionsmessung.

Um eine bessere Auffassung davon zu geben, wie eine Präzisionsmessung mit dem Vakuumtubusspektrometer ausgeführt wird, will ich im folgenden einen Detailbericht über eine Aufnahme der Linie Mo $L\alpha_1$ geben. Die numerischen Werte beziehen sich auf die Platte Ph. 10.

Bei dieser wie auch bei den anderen Messungen wird ein Kalkspatkristall benutzt, der mit der Bezeichnung S.-R. 31 V versehen ist. Als Referenzlinie ist die Linie Cu $K\alpha_1$ mit einem Glanzwinkel gegen Kalkspat von $\varphi_2 = 14^0\,42'\,3{,}9''$[1]) gewählt worden. Außerdem dient folgendes zum Ausgangspunkt der Messungen.

$62^0\,57'$ = Approximativer aus älteren Messungen berechneter Wert für den Glanzwinkel der Linie Mo $L\alpha_1$.
$231{,}2^0$ = Die Nullage der äußeren Röhre.
$247{,}8^0$ = Die Nullage der inneren Röhre.
$7^0\,40'$ = Die Nullage des Kristalls.

Die Molybdänlinie wird mit der äußeren Röhre aufgenommen. Den größeren Deckel dreht man also, bis der dazugehörige Index auf folgenden Teilstrich weist:

$$231{,}2^0 + 2 \cdot 62{,}9^0 = 357{,}0^0.$$

Dreht man jetzt den kleineren Deckel um den Winkel $2 \cdot 62{,}9^0$ zurück, kommt dieser Deckel in seine Nullage. Um größte Intensität bei der Exponierung der Linie Cu $K\alpha_1$ zu erhalten, muß der Deckel noch um den doppelten Glanzwinkel dieser Linie gedreht werden. Der dazugehörige Index zeigt dann auf den folgenden Teilstrich:

$$247{,}8^0 - 2 \cdot 62{,}9^0 - 2 \cdot 14{,}7^0 = 92{,}6^0.$$

Jetzt wird evakuiert und der Kristall aus seiner Nullage um einen Winkel gedreht, der etwas kleiner als der Glanzwinkel der Linie Mo $L\alpha_1$ ist. Die Lage des Kristalls wird approximativ:

$$360^0 + 7^0\,40' - 62^0\,55' = 304^0\,45'.$$

Die genaue Lage des Kristalls wird in zwei Mikroskopen, die gerade einander gegenüber sitzen, abgelesen. Ablesungen werden mit den Okularmikrometern an fünf aufeinanderfolgenden Teilstrichen ausgeführt.

Nach einer Exponierung von 10 Minuten mit der äußeren Röhre dreht man den Kristall in folgende approximative Lage:

$$360^0 + 7^0\,40' + 14^0\,35' - 180^0 = 202^0\,15'.$$

---

[1]) M. Siegbahn, K. Svenska Vet. Akad.: Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **21** (A), Nr. 21, 1929.

Wie oben wird die genaue Lage mit den Mikroskopen abgelesen und danach exponiert man mit der inneren Röhre die Linie Cu $K\alpha_1$. Daß nicht um den ganzen Glanzwinkel gedreht wurde, hat seinen Grund darin, daß ein kleiner Abstand zwischen den Linien an der Platte erwünscht ist. Hier folgen die Mittelwerte der Ablesungen in den Mikroskopen.

Mikroskop A	Mikroskop B
$304^0\,45'\ 5{,}8''$	$124^0\,45'\ 0{,}7''$
$202^0\,15'\ 12{,}0''$	$22^0\,15'\ 10{,}7''$
Kristalldrehung: $102^0\,29'\ 53{,}8''$	$102^0\,29'\ 50{,}0''$

Die Drehung des Kristalls zwischen den beiden Exponierungen gibt

$$180^0 - \varphi = 102^0\,29'\ 51{,}9''.$$

Nach der Gleichung (1) erhalten wir

$$180^0 - 102^0\,29'\ 51{,}9'' + \Delta\varphi = \varphi_{1_t} + \varphi_{2_t}. \tag{3}$$

Die Temperatur t während der Exponierung wurde auf $0{,}1^0$ C bestimmt mit einem Thermometer, das in das Spektrometer gelegt, vor und nach der Exponierung abgelesen wurde. Um Kontrolle darüber zu haben, daß sich die Temperatur dazwischen nicht viel verändert hat, ist auch ein Thermometer an dem Spektrometer befestigt. In diesem Falle wurde die Temperatur $21{,}4^0$ C vor und $20{,}6^0$ C nach dem Exponieren abgelesen. Wir setzen $t = 21{,}0^0$ C. Um die Glanzwinkel auf 18^0 C zu reduzieren, muß ein Korrektionswinkel $\mathrm{d}\varphi$ eingeführt werden, der aus folgender Gleichung in Bogensekunden berechnet wird:

$$\mathrm{d}\varphi = 2 \cdot 10\,(t - 18)\,\mathrm{tg}\,\varphi. \tag{4}$$

Für die Cu-Linie erhält man daraus einen Glanzwinkel $\varphi_{221,0}$ bei $21{,}0^0$ C von $14'\ 42^0\ 2{,}2''$.

Eine Ausmessung der Platte mit einem Projektionskomparator[1]) gibt $a = 1{,}021$ mm und damit auch $\Delta\varphi = 8'\ 40{,}5''$. Setzen wir diesen Wert in die Gleichung (3) ein, erhalten wir

$$\varphi_{121,0} = 62^0\,56'\ 46{,}4'',$$

was nach Korrektion auf 18^0 C in folgendes übergeht:

$$\varphi_1 = 62^0\,56'\ 58{,}7''.$$

[1]) E. Bäcklin, Rev. of Scient. Instr. **1**, Nr. 11, 1930.

Je weiter man in den Bereich der langen Wellenlängen kommt, um so mehr verbreitern sich die Linien, was die Ausmessung des Abstandes a erschwert. Daraus rühren vielleicht die größten Fehler der Messung.

Ehe die eigentlichen Messungen begannen, wurden einige Platten der Linie Cu $K\alpha_1$ aufgenommen, um die Justierung des Spektrometers zu prüfen. Die erhaltenen, auf 18° C reduzierten Werte des Reflexionswinkels für die Kupferlinie waren:

	14° 42′ 2,9″
	4,4″
	3,3″
	2,0″
	3,4″
Mittel:	14° 42′ 3,2″

Dieser Winkel entspricht einer Wellenlänge $\lambda = 1537{,}38$ X-E., was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert von 1537,396 X-E. ist, der mit dem großen Tubusspektrometer erhalten wurde[1]).

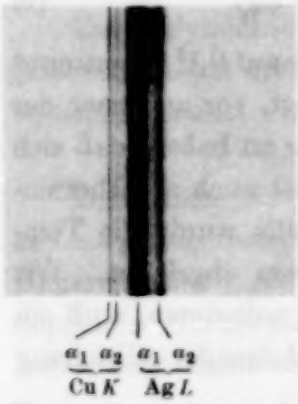


Fig. 5. Eine Aufnahme der Linien Ag L a_1 und a_2.

Bei den Messungen in der L-Serie von Molybdän und Silber wurden an die Antikathode der äußeren Röhre Bleche von bzw. Metallen festgekeilt. Um die Referenzlinie zu erhalten, ist die größte Spannung des Aggregates, 11 kV, gebraucht worden; die Hochspannung bei den anderen Exponierungen betrug 7 bis 9 kV. Die Stromstärke durch die Röhren ist immer etwa 30 mA gewesen. Die Exponierungsdauer wechselte von 10 Minuten für Mo $L\alpha$ bis 45 Minuten für Ag $L\nu_1$. Ich habe für alle Aufnahmen Kontrastplatten gebraucht.

In den folgenden Tabellen sind die Messungen zusammengestellt worden. Den Fehler im φ-Wert der Molybdänlinien schätze ich auf 5″, was in der Wellenlänge 0,08 X-E. entspricht. Den durchschnittlichen Fehler in den anderen Messungen habe ich aus den Tabellen auf etwa 3″ geschätzt. Dies gibt auch in der Wellenlänge 0,08 X-E.

Einige der Platten sind auch photometrisch untersucht worden. Auf der kurzwelligen Seite der Linien liegt eine Mehrzahl von Satelliten, was vielleicht eine Verschiebung des Schwärzemaximums veranlassen kann. Die Exponierungsdauern und die Hochspannung sind jedoch so gewählt worden, daß man diese Satelliten soviel wie möglich meidet. Dies ist mir

[1]) M. Siegbahn, l. c.

auch gelungen, was aus den Photometerkurven (Fig. 6 und 7) ersichtlich ist. Die Satelliten geben sich zwar durch eine sanftere Neigung auf der kurzwelligen Seite zu erkennen, aber eine Verschiebung der Gipfel läßt sich nicht erweisen.

Ich habe auch aus den Photometerkurven die Glanzwinkel der Linien Mo $L\alpha_2$ und Ag $L\alpha_2$ bestimmt. Die erstere wurde relativ zu Mo $L\alpha_1$ ausgemessen und ergab den φ-Wert $63^0\,7'\,2''$, was einer Wellenlänge

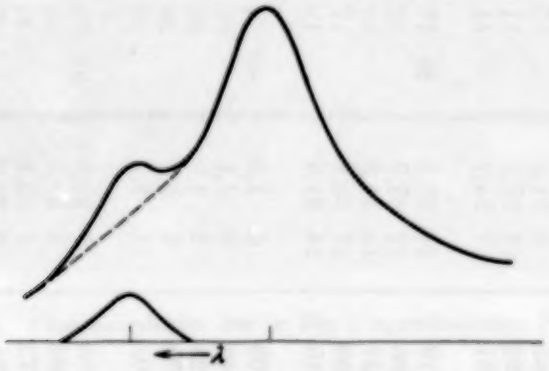


Fig. 6. Photometerkurve der Linien Mo $L\,\alpha_1$ und α_2.

$\lambda = 5403{,}4$ X-E. entspricht. Die letztere wurde relativ zu Cu $K\alpha_1$ bestimmt, wobei sich ein Wert ergab, der nur mit ein paar Bogensekunden von dem Werte der Tabelle 2 abweicht, der also innerhalb der Fehlergrenzen fällt.

Tabelle 1. Molybdän.

Platte	Linie	t^0	Referenzlinie φ_{2t}	Kristalldrehung ψ	Kristalldrehung a	Kristalldrehung $\Delta\varphi$	Gesuchte Linie φ_{1t}	Gesuchte Linie φ_1
Ph. 9	α_1	20,5	$-14^0\,42'\,2{,}5''$	$77^0\,30'\,2{,}5''$	1,025	$8'\,42{,}2''$	$62^0\,56'\,42{,}2''$	$62^0\,56'\,52{,}5''$
10		21,0	– 2,3	77 30 7,6	1,021	8 40,6	56 45,8	56 58,1
11		21,0	– 2,3	77 25 6,4	1,611	13 40,8	56 44,9	56 57,2
12		19,5	– 3,1	77 35 5,7	0,453	3 50,8	56 53,4	56 59,6
14		19,6	– 3,0	77 33 4,9	0,684	5 48,8	56 50,7	56 57,3
15		21,0	+ 2,3	48 5 1,9	1,145	9 43,7	56 47,9	57 0,2
16		21,2	+ 2,1	48 3 0,7	1,367	11 36,7	56 39,5	56 52,7
18		19,3	– 3,2	77 55 5,5	–1,890	– 16 3,2	56 59,1	57 4,4
19	β_1	19,4	– 3,1	73 5 5,6	0,933	7 55,7	58 30 58,2	58 31 3,0
20		18,0	– 3,9	73 5 10,3	0,938	7 58,3	31 4,7	31 4,7
21		18,4	– 3,7	73 5 6,5	0,943	8 0,8	31 3,6	31 5,0
22		17,5	+ 4,2	43 40 0,5	1,063	9 1,8	31 6,4	31 4,7
23		17,6	+ 4,1	43 38 3,8	1,291	10 58,0	31 5,9	31 4,5

Die Mittelwerte der Glanzwinkel werden:

$$L\,\alpha_1 = 62^0\,56'\,58'',$$
$$\beta_1 = 58^0\,31'\,4''.$$

Tabelle 2. Silber.

Platte	Linie	t^0	Referenzlinie φ_{1t}	Kristalldrehung ψ	a	$\Delta\varphi$	Gesuchte Linie φ_{1t}	φ_1
Ph. 27	α_1	17,4	− 14° 42′ 4,3″	57° 45′ 5,9″	0,942	8′ 0,0″	43° 11′ 1,6″	43° 11′ 0,5″
28		17,9	− 4,0	57 47 5,6	0,710	6 1,9	11 3,5	11 3,3
29		18,7	+ 3,5	28 20 0,5	1,043	8 51,5	10 55,5	10 57,7
39		17,8	− 4,0	57 46 5,6	0,823	6 59,3	11 0,9	11 0,5
40		18,1	+ 3,8	28 21 3,5	0,931	7 54,7	11 2,0	11 2,2
27	α_2	17,4	− 4,3	57 45 5,9	1,719	14 36,4	43 17 38,0	43 17 36,9
28		17,9	− 4,0	57 47 5,6	1,486	12 37,2	17 38,8	17 38,6
29		18,7	+ 3,5	28 20 0,5	1,827	15 31,3	17 35,3	17 37,5
39		17,8	− 4,0	57 46 5,6	1,606	13 38,3	17 40,1	17 39,5
40		18,1	+ 3,8	28 21 3,5	1,710	14 31,5	17 39,0	17 39,0
30	β_1	18,6	− 3,5	55 0 7,3	0,709	6 1,3	40 24 5,1	40 24 6,1
31		17,6	− 4,1	54 58 6,8	0,948	8 4,1	24 6,8	24 6,1
32		18,3	+ 3,7	25 35 1,7	0,828	7 1,9	24 7,3	24 7,9
41		17,4	− 4,3	54 57 5,2	1,070	9 5,2	24 6,1	24 5,1
42		17,7	− 4,1	54 55 7,0	1,301	11 2,9	24 5,8	24 5,3
33	β_2	18,2	− 3,8	52 10 6,1	0,875	7 25,8	37 35 28,1	37 35 28,4
34		18,8	− 3,4	52 9 9,9	0,986	8 22,3	35 28,8	35 30,0
35		19,2	+ 3,2	22 45 5,5	0,973	8 16,1	35 24,8	35 26,6
43		18,2	− 3,8	52 11 6,5	0,764	6 29,3	35 32,0	35 32,3
44		17,2	− 4,4	52 8 8,4	1,113	9 27,1	35 31,1	35 29,9
36	γ_1	18,2	− 3,8	50 3 7,0	0,853	7 14,5	35 28 17,8	35 28 18,0
37		18,8	− 3,4	50 0 8,1	1,195	10 8,9	28 13,6	28 14,7
45		16,8	− 4,6	50 5 9,2	0,614	5 13,0	28 17,6	28 13,8
46		17,1	− 4,4	50 1 59,3	0,987	8 23,1	28 18,0	28 14,6

Die Mittelwerte der Glanzwinkel werden: $L\,\alpha_1 = 43^0\,11'\,1''$, $\alpha_2 = 43^0\,17'\,38''$, $\beta_1 = 40^0\,24'\,6''$, $\beta_2 = 37^0\,35'\,29''$, $\gamma_1 = 35^0\,28'\,15''$.

Bei der folgenden Berechnung der Wellenlänge λ wird als Gitterkonstante für Kalkspat in der ersten Ordnung der Wert $d = 3029{,}04$ X-E. ($\log 2d = 3{,}7823347$) benutzt. Bei der Berechnung von ν/R ist für die

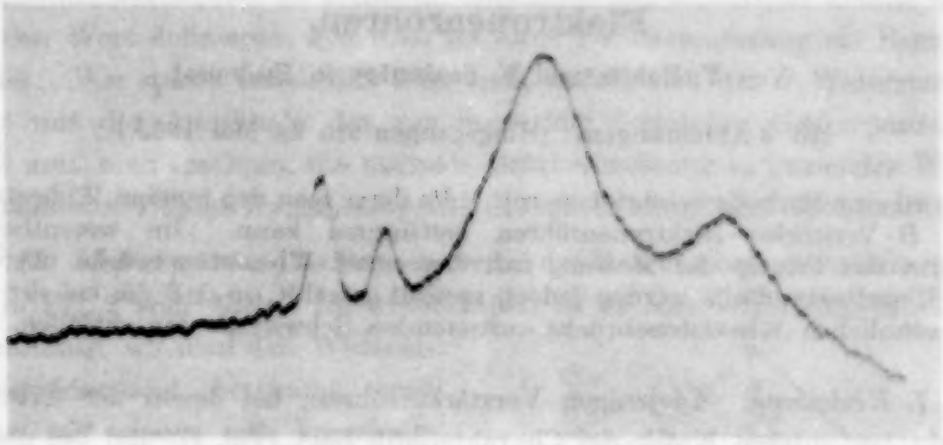


Fig. 7. Photometerkurve der in Fig. 5 reproduzierten Platte.

Rydbergsche Konstante R der Wert $\log R = 5{,}0403531$ benutzt. Folgende Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 3.

Stoff	Linie	λ X.-E.	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
Mo	$L\,\alpha_2$ [1])	5403,4	168,65	12,986
	α_1	5395,35	168,899	12,9961
	β_1	5166,35	176,386	13,2810
Ag	α_2	4154,30	219,357	14,8107
	α_1	4145,75	219,807	14,8259
	β_1	3926,50	232,082	15,2342
	β_2	3695,60	246,583	15,7030
	ν_1	3515,45	259,817	16.1003

Diese Untersuchung wurde auf Anregung des Herrn Prof. Manne Siegbahn ausgeführt. Für sein immer großes Entgegenkommen und förderndes Interesse möchte ich hier meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1933.

[1]) Photometrisch gemessen.

Messung des inneren Widerstandes von *B*-Verstärker-Elektronenröhren.

Von **V. Babits** und **V. Szalontay** in Budapest.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1933.)

Es wird eine Methode beschrieben, mit Hilfe derer man den inneren Widerstand von *B*-Verstärker-Elektronenröhren bestimmen kann. Im wesentlichen stimmt das Prinzip der Messung mit dem einer Wheatstonebrücke überein. Die Einzelbestandteile werden jedoch speziell gewählt, so daß die bei der gewöhnlichen Wheatstonebrücke auftretenden Schwierigkeiten entfallen.

1. Einleitung. Diejenigen Verstärkerröhren, bei denen der Arbeitspunkt am unteren Knick der Charakteristik liegt (Fig. 1), und bei denen die Steuerung also unsymmetrisch ist, nennt man *B*-Verstärker. Diese Art von Verstärkern wird immer gebräuchlicher. Zahlreiche Autoren[1]) befassen sich mit der Theorie solcher Röhren, wobei Osborn erwähnt, daß es sich hier um Verstärker handelt, deren innerer Widerstand nicht als konstant betrachtet werden kann. Das kommt daher, daß die Steuerung sich nicht nur auf den geradlinigen Teil der Charakteristik beschränkt, sondern auch auf ihren gekrümmten Teilen vorhanden ist.

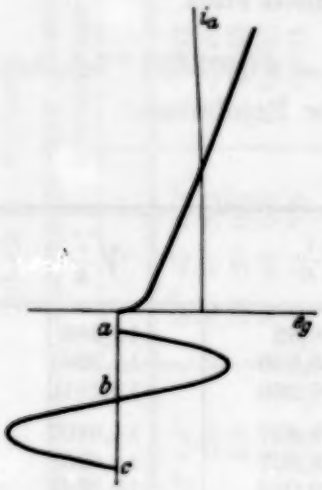


Fig. 1.

Es handelt sich also um das Problem, wie der innere Widerstand einer *B*-Verstärkerröhre, die mit Wechselspannung gesteuert wird, gemessen werden könnte. Das bekannte Verfahren, den inneren Widerstand von Elektronenröhren zu bestimmen, ist hier nicht anwendbar; die Brücke kann nicht ausgeglichen werden. Das hat seinen Grund darin, daß während die Gitterspannung sich mit der Zeit von *a* bis *b* verändert, der innere Widerstand der Elektronenröhre verschiedenen endlichen Widerständen entsprechende Werte annimmt, wohingegen der Widerstandswert in der

---

[1]) G. Grammer, The *A*, *B*, and *C* amplifiers. 1932; C. E. Fay, Proc. Inst. Radio Eng. **20**, 548—568, 1932; Perry H. Osborn, ebenda **20**, 813—834, 1932; C. L. Farrar, Rad. Eng. **12**, 24—27, 1932; R. Urtel, Telefunken-Ztg. Dez. 1932, S. 28.

Zeit *b* bis *c* ständig unendlich ist. Es ist also nicht möglich, diesen Widerstand mit einer normalen Wheatstonebrücke zu messen.

Es wäre daher wünschenswert, in der Zeit *a* bis *b* mit irgendeinem Widerstandsmittelwert zu rechnen. Einen solchen Mittelwert könnte man als den Wert definieren, den man bei einer Brückenmessung als Resultat erhält. Wie später ersichtlich sein wird, ändert sich dieser Widerstandswert mit der Amplitude der zur Steuerung benutzten Gitterspannung. Also muß man trachten, die normale Brückenmessung in passender Weise abzuändern. Diesem Zweck entspricht die später mitgeteilte Meßanordnung.

II. Meßverfahren. Das Prinzip der bei der Messung benutzten Schaltung ist in Fig. 2 ersichtlich. Im wesentlichen ist es eine Wheatstonebrückenanordnung, wo man den Wechselstromwiderstand bestimmt, und zwar mit einem mit Vorschaltwiderstand (*V*) versehenen Mikroamperemeter *M*, wobei ebenso ein Wechselstrominstrument, wie auch ein Gleichstrominstrument verwendet werden kann. *X* ist jener *B*-Verstärker, dessen innerer Widerstand bei Steuerung mit Wechselspannung bestimmt werden soll.

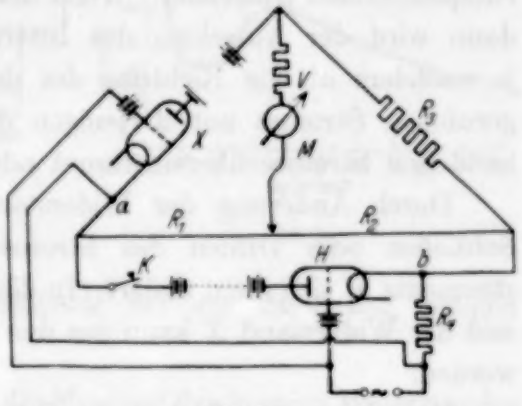


Fig. 2.

Mit Hilfe der Elektronenröhre *H* erzeugt man einen solchen gleichgerichteten Strom, der in Phase und Frequenz mit dem durch die Elektronenröhre *X* gehenden Strom übereinstimmt. Man erteilt der Elektronenröhre *H* durch eine Batterie eine so große Vorspannung, daß auch ihr Arbeitspunkt sich auf dem unteren Knick der Charakteristik befindet. Die zur Steuerung nötige Wechselspannung wird für beide Elektronenröhren derselben Stromquelle entnommen. Der Parallelschaltung zufolge würde man die Stromzuführung zur Brücke kurzschließen. Da ein Arbeiten mit der Brücke so unmöglich wäre, schaltet man, um einen Kurzschluß zu vermeiden, in die Leitung *a*—*b* den Widerstand R_4 ein. Dessen Größenordnung ist so gewählt, daß

$$R_4 \geqq R_1 + R_2 \quad \text{oder} \quad R_4 \geqq X + R_3.$$

Aus der obigen Anordnung folgt also, daß von der durch die Elektronenröhre *H* gesteuerten Stromquelle nur dann Strom zur Brücke fließt, wenn die Steuerung der Elektronenröhre *X* derart ist, daß ihr Widerstand nicht unendlich groß, sondern von endlicher Größenordnung ist.

Das Ausgleichen der Brücke wird durch den Umstand erschwert, daß die Elektronenröhre X während der Steuerung selber Strom liefert, der sich dann, den verschiedenen Widerständen entsprechend, in die Zweige der Brücke verteilt. So fließt auch stets durch das zur Beobachtung vorhandene Instrument M gleichgerichteter Wechselstrom. Der Ausschlag des Meßinstruments hängt von der Wahl der Widerstände R_1, R_2, R_3 ab. Es wird also die Brücke auf den von der Elektronenröhre H gelieferten gleichgerichteten Wechselstrom ausgeglichen.

Wenn die Brücke nicht ausgeglichen ist, und der Stromschlüssel K nicht geschlossen, dann zeigt das in den Überbrückungszweig geschaltete Meßinstrument einen dem von der Elektronenröhre X gelieferten Strom entsprechenden Ausschlag. Wenn man nun den Stromschlüssel K schließt, dann wird der Ausschlag des Instruments größer oder kleiner werden, je nachdem ob die Richtung des durch die Elektronenröhre H hervorgerufenen Stromes mit derjenigen des ursprünglich in der Brücke vorhandenen Stromes übereinstimmt oder nicht.

Durch Änderung der Widerstände kann man erreichen, daß beim Schließen oder Öffnen des Stromschlüssels K der Ausschlag des Instruments M sich nicht ändert. In diesem Falle ist die Brücke ausgeglichen, und der Widerstand X kann aus den übrigen drei Widerständen bestimmt werden.

Von einem Ausgleichen der Brücke mit Hilfe eines Telephons mußte darum abgesehen werden, weil der durch die Röhre X hervorgerufene, in der Überbrückung fließende Strom immer vorhanden ist, und ein Tonminimum ist sehr schwer dabei zu hören, sogar auch dann, wenn man den Strom der Röhre H mit einer Frequenz moduliert, die stark von der bei der Messung vorkommenden Frequenz abweicht.

Bei der endgültigen Zusammenstellung (Fig. 3) muß darauf geachtet werden, daß man der Elektronenröhre X verschiedene Vorspannungen und die verschiedenen zur Steuerung notwendigen Gitterwechselspannungen geben kann. Der Widerstand X soll nämlich als Funktion der Wechselspannung festgestellt werden. Dazu sind die beiden in Fig. 3 sichtbaren Potentiometer P_1 und P_2 notwendig. Die zur Steuerung der Röhre H notwendige Wechselspannung wird dem Potentiometer P_3 entnommen. Die Potentiometer P_2 und P_3 kann man entweder direkt oder durch Transformatorkopplung (Fig. 3) mit der Wechselstromquelle verbinden. Im letzteren Fall sind die Gitterkreise der Elektronenröhren X und H voneinander unabhängig, und so ist der in Fig. 2 mit R_4 bezeichnete Widerstand überflüssig.

Die Genauigkeit der Messung kann dadurch gesteigert werden, daß anstatt der Benutzung eines Schleifdrahtes die Widerstände R_1 und R_2 von der Größenordnung des zu messenden Widerstandes gewählt werden.

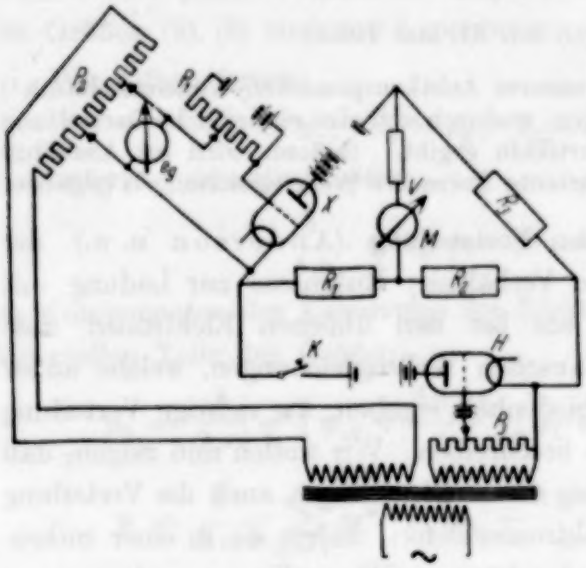


Fig. 3.

In Fig. 4 sind als Beispiel die Ergebnisse von Messungen an einer Elektronenröhre mit Wolframheizfaden, und zwar die Änderung des inneren

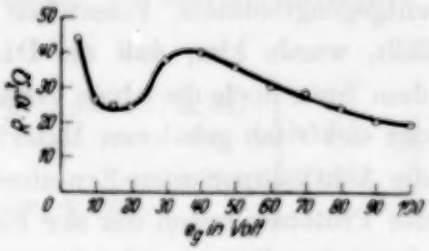


Fig. 4.

Widerstandes als Funktion der Amplitude der zur Steuerung nötigen Gitterwechselspannung dargestellt.

III. Zusammenfassung. Es wird die Messung des inneren Widerstandes von *B*-Verstärkerröhren beschrieben. Das geschieht mit Hilfe einer veränderten Wheatstonebrückenschaltung. Das Wesen der Methode besteht darin, daß die Kurve und Phase des von der Stromquelle zur Brücke fließenden Stromes speziell eingestellt wird. Als Beispiel für die Meßergebnisse bei diesem Verfahren ist der innere Widerstand einer Elektronenröhre als Funktion der Gitterspannung graphisch dargestellt.

Die Messungen wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Budapest ausgeführt. Wir möchten an dieser Stelle dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. B. Pogány, für seine Unterstützung unseren Dank aussprechen.

Budapest, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Zur Erweiterung der Wellenmechanik (II. Mitteilung).

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 31. Mai 1933.)

Es wird eine Umdeutung der aus unserer Achtkomponenten-Wellenmechanik[1]) entstehenden Tensoren vorgeschlagen, wodurch sich eine einheitliche Darstellung der verschiedenen elektrischen Partikeln ergibt. Sodann wird im Anschluß an eine frühere Arbeit[2]) eine kovariante Form der Wellengleichungen gegeben.

§ 1. Nach der experimentalen Feststellung (Anderson u. a.) der Existenz von Elektronen, deren Verhältnis: Ruhmasse zur Ladung mit entgegengesetztem Vorzeichen wie bei den üblichen Elektronen ausfällt, wurde klar, daß die Diracschen Wellengleichungen, welche außer dem Spin noch die obige Verschiedenheit ergeben, die richtige Verteilung der elektrisch geladenen Materie beschreiben. Wir wollen nun zeigen, daß die Achtkomponenten-Erweiterung dieser Gleichungen auch die Verteilung der Protonen neben der der Elektronen liefert, indem sie in einer mikroskopischen Form geschrieben werden können. Wir wollen nun setzen:

$$\nu_1 = \alpha_1\beta_1; \quad \nu_2 = \alpha_2\beta_1; \quad \nu_3 = \alpha_3\beta_1; \quad \nu_4 = i1; \quad \nu_5 = \beta_3. \tag{1}$$

Dann können wir die Größen

$$-e\,\psi^*\gamma_3\,\nu_{k'}\,\psi. \quad (k' = 1, 2, 3, 4) \tag{2}$$

als Viererstrom der gesamten Elektrizität interpretieren und die Größe

$$-e\,\psi^*\gamma_3\,\nu_5\,\psi \tag{3}$$

als die reine elektrische Dichte derselben. Betrachten wir jetzt die vierte Komponente von (2), welche ausgeschrieben lautet:

$$ie(-\psi_1^*\psi_1 - \psi_2^*\psi_2 - \psi_3^*\psi_3 - \psi_4^*\psi_4 + \psi_5^*\psi_5 + \psi_6^*\psi_6 + \psi_7^*\psi_7 + \psi_8^*\psi_8). \tag{4}$$

Sie stellt die mit i multiplizierte[3]) elektrische Ladungsdichte dar und kann entweder negativ oder positiv sein. Mit ihr ist also die Verteilung der Elektronen als auch der Protonen gegeben. In analoger Weise können wir uns überzeugen, daß (2) und (3) auf beide Arten von Elektrizität anwendbar sind.

Bei einer „Eichtransformation" des elektromagnetischen Viererpotentials φ_μ:

$$\varphi'_\mu = \varphi_\mu - \lambda_{,\mu}, \tag{I (27)}$$

[1]) R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **83**, 338, 1933; vgl. die Formeln (1), (3), (12), (13), (23), (24).

[2]) R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **82**, 267, 1933. Im folgenden mit I zitiert.

[3]) Die vierte Koordinate x^4 wurde als imaginär genommen.

transformieren sich die Wellenfunktionen ψ wie folgt:

$$\psi_s' = \psi_s \cdot e^{i a \lambda}, \quad \psi_t' = \psi_t \cdot e^{-i a \lambda}, \quad (s = 1, 2, 3, 4, \quad t = 5, 6, 7, 8), \tag{5}$$

worin a eine positive Konstante darstellt, welche mit e proportional ist. Die Größen (2), (3) sind somit eichinvariant.

Wir setzen ferner

$$s_1 = \alpha_1; \quad s_2 = \alpha_2; \quad s_3 = \alpha_3; \quad s_4 = i\beta_1 \tag{6}$$

und interpretieren die Größen

$$\frac{h}{4\pi} \cdot \psi^* s_{k'} \psi, \quad (k' = 1, 2, 3, 4) \tag{7}$$

als Komponenten des Viererspins der Elektrizität. Sie sind eichinvariant. Die reellen Teile der Größen

$$\left.\begin{aligned} p_\varrho &= \frac{h}{2\pi i} \psi^* \left(\psi_{,\varrho} + \frac{2\pi i e}{h c} \gamma_3 \varphi_\varrho \psi \right), \quad (\varrho = 1, 2, 3), \\ p &= \frac{h c}{2\pi i} \sum_{\varrho=1}^{3} \psi^* \nu_\varrho \left(\psi_{,\varrho} + \frac{2\pi i e}{h c} \gamma_3 \varphi_\varrho \psi \right), \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wobei ν_1, ν_2, ν_3 die ersten drei Matrizen von (1) bedeuten, sind eichinvariant und stellen den mechanischen Impuls bzw. die mechanische Energie der Elektronen und Protonen dar. Schließlich kann

$$b_0 \psi^* \nu_5 \psi, \tag{9}$$

worin b_0 eine Größe[1]) von der Dimension einer Masse bedeutet, als reine Massendichte aufgefaßt werden, die ebenso eichinvariant ist.

§ 2. Setzen wir noch

$$\mu_{23} = \alpha_1\beta_3; \ \mu_{31} = \alpha_2\beta_3; \ \mu_{12} = \alpha_3\beta_3; \ \mu_{41} = -i\alpha_1\beta_2; \ \mu_{42} = -i\alpha_2\beta_2; \ \mu_{43} = -i\alpha_3\beta_2, \tag{10}$$

so spielt die Größe[2])

$$\psi^* \mu_{k'l'} \psi, \qquad (k' \neq l') \tag{11}$$

die Rolle eines mechanischen Moment-Dipoltensors. Ebenso läßt sich die Größe

$$\psi^* \nu_{k'} \psi \tag{12}$$

als mechanischer Viererstrom interpretieren. Die Größen (11) und (12) sind eichinvariant. Jedoch gehen sie in die physikalischen Gesetze stets mit sehr kleinen Faktoren multipliziert ein, wodurch sich ihre Vernachlässigung erklärt.

---

[1]) Welche später erklärt wird.

[2]) Im weiteren sollen die gestrichenen lateinischen Buchstaben von 1 bis 4 und die ungestrichenen von 1 bis 5 laufen.

Auch folgende Größen:

$$\psi^* \gamma_3 s_{k'} \psi, \quad \psi^* \gamma_3 \mu_{k'l'} \psi, \quad \psi^* \beta_2 \psi, \quad \psi^* \gamma_3 \beta_2 \psi \tag{13}$$

sind eichinvariant, aber sie kommen nirgend vor.

Nun sind die Größen

$$\left.\begin{array}{l} \psi^* \gamma_1 v_{k'} \psi, \quad \psi^* \gamma_1 v_5 \psi, \quad \psi^* \gamma_2 v_{k'} \psi, \quad \psi^* \gamma_2 v_5 \psi, \quad \psi^* \gamma_1 \beta_2 \psi, \quad \psi^* \gamma_2 \beta_2 \psi, \\ \psi^* \gamma_1 s_{k'} \psi, \quad \psi^* \gamma_1 \mu_{k'l'} \psi, \quad \psi^* \gamma_2 s_{k'} \psi, \quad \psi^* \gamma_2 \mu_{k'l'} \psi \end{array}\right\} \tag{14}$$

nicht mehr eichinvariant und können daher außer acht gelassen werden[1]). Die bei Vernachlässigung der Gravitation geltenden einheitlichen Wellengleichungen lauten nun[2]):

$$\sum_{\varrho=1}^{4} v_\varrho \left(\psi_{,\varrho} + \frac{2\pi i e}{hc} \gamma_3 \varphi_\varrho \psi \right) + \frac{2\pi i c}{h} v_5 (b_0 - b\gamma_3 \varphi) \psi = 0. \tag{15}$$

In der Tat existiert eine derartige Variabilität der Ruhmasse infolge des Packingeffektes zwischen Elektronen und Protonen. In allen Stellen, wo nur Elektronen vorhanden sind, kann man setzen

$$\psi_5 = \psi_6 = \psi_7 = \psi_8 = 0, \quad b_0 - b\gamma_3 \varphi = m^- \tag{16}$$

und in allen Stellen, wo es nur Protonen gibt:

$$\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = \psi_4 = 0, \quad b_0 - b\gamma_3 \varphi = m^+. \tag{17}$$

Die Gleichungen (15) haben daher einen mikroskopischen Charakter.

§ 3. Die Formel I (17) kann durch die allgemeinere:

$$h_{m\,\mu|\varrho} = h^\sigma_m f_{\sigma\varrho\mu} + n_m f_{\varrho\mu} \tag{18}$$

ersetzt werden, wobei die Größe $f_{\sigma\varrho\mu}$ in allen Indizes antisymmetrisch ist. Neben der Formel

$$f_{\mu\nu} = \varphi_{\nu,\mu} - \varphi_{\mu,\nu} \tag{19}$$

tritt hier auch die Formel

$$f_{\lambda\mu\nu} = \varepsilon_{\lambda\mu\nu\varrho} g^{\varrho\sigma} \varphi_{,\sigma} \tag{20}$$

auf, wobei

$$\varepsilon_{\lambda\mu\nu\varrho} = \pm i \sqrt{g}, \tag{21}$$

je nachdem die Indizes $\lambda, \mu, \nu, \varrho$ eine gerade bzw. ungerade Permutation der Zahlenfolge 1 2 3 4 bilden und φ einen Skalar darstellt.

Zur rechten Seite des Ausdruckes für $\gamma_{k\,m\,\varrho}$ in Anhang I kommt noch die Größe

$$h^\sigma_k h^\varkappa_m f_{\varrho\sigma\varkappa} \tag{22}$$

hinzu. Wir haben statt I (26):

$$G = R - f_{\varkappa\varrho} f^{\varkappa\varrho} - f_{\varkappa\varrho\sigma} f^{\varkappa\varrho\sigma}. \tag{23}$$

---

[1]) Unsere frühere Interpretation gab keine Rechnung für die Eichinvarianz.

[2]) b_0 und b sind gewisse Konstanten und φ eine Funktion.

Ferner sollen in allen Formeln I (30) ... (69) die dort geltenden vierreihigen Matrizen α_k durch die achtreihigen ν_k ersetzt werden. In den Formeln (45), (48), (67), (70) kommt an Stelle der Konstante ε die Matrix

$$-a\gamma_3;$$

so haben wir z. B. statt I (45):

$$\left.\begin{aligned} \psi_{/\varrho} &= \psi_{,\varrho} + (i a \varphi_\varrho \gamma_3 - \tfrac{1}{4}\gamma_{k r \varrho}\, \nu_k^* \nu_r)\,\psi, \\ \psi^*_{/\varrho} &= \psi^*_{,\varrho} - \psi^* (i a \varphi_\varrho \gamma_3 - \tfrac{1}{4}\gamma_{k r \varrho}\, \nu_k \nu_r^*). \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

§ 4. An Stelle der I (54) werden wir haben

$$M = \frac{1}{i} h_r^\varrho\, \psi^*\, \nu_r\, \psi_{/\varrho} + n_r\, \psi^*\, \nu_r (b_0 - b\gamma_3 \varphi)\,\psi, \tag{25}$$

worin die $\psi_{/\varrho}$ sich aus (24) bestimmen und φ die Funktion in (20) ist.

Die kovarianten einheitlichen Wellengleichungen lauten nun:

$$\nu_r \{h_r^\varrho\, \psi_{/\varrho} + i n_r (b_0 - b\gamma_3 \varphi)\,\psi\} = 0. \tag{26}$$

Innerhalb der Integrale auf den rechten Seiten von I (58), (59) gehen noch entsprechend die Glieder

$$N\delta\varphi; \quad L\delta\varphi$$

ein. Daraus folgt, daß neben den Feldgleichungen I (60), (61), (62) die weitere Feldgleichung

$$F \equiv N - L = 0 \tag{27}$$

besteht, aus der sich die Verteilungsfunktion φ bestimmen läßt.

Wir haben im ganzen 41 Feldgleichungen, zwischen denen 15 Identitäten bestehen. Damit wird aber die gesamte physikalische Wirklichkeit beschrieben, d. h. Gravitationsfeld, elektromagnetisches Feld, Massenverteilung, Materiefeld der Elektronen und Protonen.

Endlich haben wir statt I (77) die folgenden Gleichungen:

$$(M_{ra} h_r^\varrho)_{/\varrho} + f_{a\varrho} M^\varrho + \varphi_{,a} \cdot N = 0. \tag{28}$$

Sie zeigen, daß außer der Lorentzschen ponderomotorischen Kraft

$$f_{a\varrho} M^\varrho$$

noch die Poincarésche Druckkraft

$$\varphi_{,a} N$$

vorhanden ist.

Nachthimmellicht und Nordlicht.

Von **L. A. Sommer** in Berlin.

(Eingegangen am 31. Mai 1933.)

Nach Korrektur seiner Wellenlängenmessungen im langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nordlichtes gelangt Vegard in befriedigende Übereinstimmung mit meinen Messungen im entsprechenden Teil des Spektrums des Nachthimmellichtes.

In vorhergehenden Arbeiten[1]) habe ich zu zeigen versucht, daß die langwelligen Teile der sichtbaren Spektren des Nachthimmellichtes und des Nordlichtes wellenlängenmäßig weitgehend übereinstimmen und daß infolgedessen die in einer früheren Untersuchung[2]) gegebene quantentheoretische Deutung des langwelligen Teiles des Nachthimmellichtspektrums die Analyse des entsprechenden Teiles des Nordlichtspektrums einschließe.

Unter diesem Gesichtspunkte habe ich die neuesten Messungen Vegards[3]) im langwelligen Teil des Nordlichtspektrums einer Kritik unterzogen[1]). Dabei stellte sich heraus, daß seine Messungen gegenüber den meinen im Spektrum des Nachthimmellichtes um etwa 6 Å zu hoch waren. Insbesondere maß Vegard für die bekannte grüne Nordlichtlinie den Wert λ 5583,2, während der richtige Wert λ 5577,350 ist.

Infolgedessen konnten Vegards Wellenlängenmessungen als Stütze für meine obige Auffassung nicht herangezogen werden. Dagegen erhielt Vegard bei den beiden roten Linien λ 6300 und λ 6363 ein mit meinen Messungen im Nachthimmellichtspektrum auffallend übereinstimmendes Intensitätsverhältnis, welches von dem von Paschen im Laboratorium beobachteten erheblich abweicht. Daraus habe ich geschlossen, daß es sich bei diesen beiden Linien im Nachthimmellicht und im Nordlicht um dieselben Strahlungen handle, entsprechend der früher[1]) von mir gegebenen Deutung:

$$\lambda\,6300\ (7) = \begin{cases} 2p\,{}^3P_2 - 2p\,{}^1D_2 \text{ von O} \\ {}^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+,\ v'' = 0,\ v' = 2 \text{ von } O_2 \\ {}^3\nu_1 + \nu_2 + \delta \text{ von } H_2O \end{cases}$$

$$\lambda\,6363\ (2) = 2p\,{}^3P_1 - 2p\,{}^1D_2 \text{ von O}.$$

---

[1]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **77**, 374, 1932; **80**, 273, 1933.
[2]) L. A. Sommer, ebenda **77**, 374, 1932.
[3]) L. Vegard, ebenda **78**, 574, 1932.

Die geringe Verstärkung von λ 6300 im Nachthimmellicht gegenüber ihrer Intensität im Nordlicht führte ich darauf zurück, daß die H_2O-Bande λ 6300 im Nachthimmellicht intensiver ist als im Nordlicht (vgl. auch die H_2O-Banden λ 5888 und λ 6528).

Auf Grund dieser Übereinstimmung in den Intensitäten sprach ich die Ansicht aus, daß Vegards fehlerhafte Wellenlängenmessung fast eine Gewißheit sei. In einer neuen Mitteilung[1]) hat Vegard seine Messungen nachgeprüft. *Dabei findet er einen Fehler in der von mir beschriebenen Richtung und Größe.* Nach Korrektur desselben sind — neben den obigen Intensitäten — auch seine im Nordlichtspektrum gemessenen Wellenlängenwerte in befriedigender Übereinstimmung mit dem meinen im Spektrum des Nachthimmellichtes, wie folgende ausführliche Tabelle zeigt:

Tabelle 1.

Nordlicht					Nachthimmellicht
Gyllens Kiöld	Gyllens Kiöld	Vegard ältere Messungen	Vegard 1932	Vegard 1932 korrigiert	Verfasser
5264	—	—	—	—	5265 (1)
5303	5297	—	—	—	5314 (1)
5353	5352	—	—	—	5360 (2)
5377	—	—	—	—	—
5411	5410	—	—	—	—
5449	—	—	—	—	5449 (2)
5482	—	—	—	—	5477 (2)
5510	—	—	—	—	5509 (1)
5539	—	—	—	—	5539 (1)
5568	**5580**	**5578**	**5583,2**	**5579,2**	**5577 (10)**
—	—	—	—	—	5682 (1)
—	—	—	—	—	5716 (2)
5776	—	—	—	—	5775 (2)
—	—	—	—	—	5816 (1)
—	—	—	**5894,9**	**5890,0**	**5888 (9)**
5944	5952	5944	—	—	5936 (2)
—	|	—	5993,9	5988.7	5991 (3)
6038	|	—	—	—	—
6122	|	—	—	—	6115 (1)
—	|	—	—	—	6207 (2)
—	|	—	—	—	6229 (2)
6306	|	**6320**	**6309,1**	**6303,1**	**6300 (7)**
—	|	—	6374,7	6368,5	6363 (2)
—	|	—	|	|	6418 (1)
6451	|	6465	|	|	6479 (4)
—	|	—	|	|	**6528 (6)**
6574	|	6571	|	|	6582 (3)
|	|	|	|	|	**6863 (6)**

Die senkrechten Striche in der Tabelle zeigen an, daß die Beobachter in diesem Spektralgebiet nicht gemessen haben.

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **81**, 556, 1933.

Bemerkenswert erscheint, daß Vegard die erstmalig von mir im Nachthimmellicht beobachtete „Regenbande“ λ 5888 auch im Nordlicht findet. Da der von ihm gemessene Wert der bekannten grünen Nordlichtlinie λ 5577 noch um 2 Å zu hoch ist, darf man erwarten, daß er bei weiterer, noch genauerer Beobachtung und Messung eine weitere Angleichung an die von mir gemessenen Wellenlängenwerte im Spektrum des Nachthimmellichtes finden wird. Die von Vegard bereits vorgenommene erste Korrektur seiner Messungen und ihre Angleichung an die meinen, dürfte — über die von mir gegebene ausführliche Diskussion der in meinen Messungen zu erwartenden Fehlergrenzen hinaus — ein Urteil über die Genauigkeit meiner Messungen gestatten.

Berlin, den 30. Mai 1933.

Austrittsarbeit und Atomabstand.

Von **W. Distler** und **G. Mönch** in Erlangen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1933.)

Es werden die an Ni und Fe glühelektrisch bestimmten Austrittsarbeiten mitgeteilt (Ni: 4,63 Volt, Fe: 4,04 Volt). Der Wert für Ni stützt die von Schottky aufgestellte Beziehung, nach der die Austrittsarbeit proportional dem reziproken Atomabstand sein soll, das Ergebnis für Fe dagegen nicht (im Gegensatz zu dem von Siljeholm bestimmten Wert). Zu den Endformeln der Theorie von Tamm und Blochinzev, nach der ein Vergleich der Berechnungen mit Meßergebnissen zur Annahme der Bildkraft und Ablehnung einer Potentialschwelle führt, wird Stellung genommen.

Kösters hat in seiner Arbeit[1]) darauf hingewiesen, daß die von Schottky[2]) aufgestellte Beziehung zwischen Austrittsarbeit φ (in Volt) und Atomabstand d:

$$\varphi = 300 \cdot 12 \cdot 10^9 \frac{\varepsilon}{d}$$

(ε = Elementarquantum in Ampsek., d in cm) zwar nicht die absolute Größe der Austrittsarbeit wiedergibt, aber doch Proportionalität zwischen φ und $1/d$ besteht. Die von ihm an Ta, Mo, W und Cr gemessenen Austrittsarbeiten (Voltaspannungen) weisen auf einen linearen Zusammenhang mit $1/d$ hin.

Während nun die glühelektrisch bestimmten Werte für Th, Ta, Mo, W und Ag sich der $1/d$-Beziehung gut einfügen, fallen besonders die Ni und Fe zukommenden Werte heraus, die 1908 von Jentzsch[3]) bestimmt wurden. Es lag nahe, diese grobe Abweichung mit der 1908 noch unvollkommenen Vakuumtechnik in Verbindung zu bringen. Eine Wiederholung der Messung schien daher geboten.

Das Ergebnis der auf Grund dieser Überlegungen unternommenen Messungen wurde seinerzeit nicht veröffentlicht[4]). Im Augenblick erscheinen sie bei einer Besprechung neuer theoretischer Beziehungen der Mitteilung wert.

---

[1]) H. Kösters, ZS. f. Phys. **66**, 825, 1930 (siehe auch Handb. d. Experimentalphysik **13** [2], 54, 1928).

[2]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 73, 1923 (Anmerkung).

[3]) F. Jentzsch, Ann. d. Phys. **27**, 148, 1908.

[4]) Sie wurden im Sommersemester 1931 von einem von uns (W. Distler) im Rahmen einer Zulassungsarbeit für das Lehramtsexamen ausgeführt.

Versuchsanordnung und Ergebnis. Zur Bestimmung der Austrittsarbeiten an Ni und Fe wurde elektrolytisch reines, vakuumgeschmolzenes, 0,1 mm starkes Blech von Heraeus-Hanau benutzt. Das Versuchsrohr, das einen abpumpbaren Schliff hatte, wurde an anderer Stelle[1]) wiedergegeben. Dort ist auch der Schliffeinsatz und das Pumpaggregat abgebildet (Fig. 9c bzw. 1).

Die Temperaturbestimmung erfolgte mit dem Mikropyrometer nach Goetz[2]), das vor seiner Verwendung durch Vergleich mit einem doppelt geeichten Thermoelement auf Fe- und Ni-Oberflächen geeicht wurde[3]).

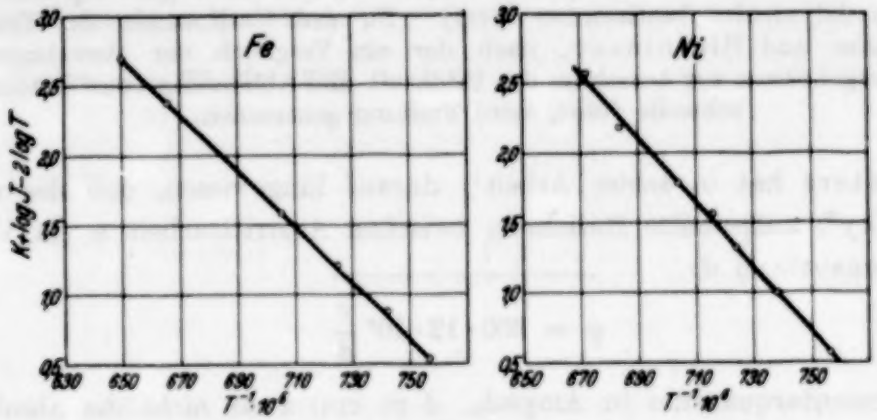


Fig. 1.
Richardsonsche Geraden für Eisen und Nickel. $K = 7$.

Fig. 1 enthält zwei für Ni und Fe nach stundenlanger Entgasung aufgenommene Richardsonsche Geraden, aus denen sich die Austrittsarbeiten (nach dem T^2-Gesetz) zu Ni 4,63 Volt (Jentzsch: 4,41 Volt), Fe 4,04 Volt (Jentzsch: 4,04 Volt) bestimmen.

Die Einordnung dieser Ergebnisse in die $1/d$-Beziehung zeigt Fig. 2[4]). Weiter nehmen wir den von Kösters[5]) bestimmten Wert für Ni (4,31 Volt)

---

[1]) G. Mönch, Phys. ZS. **33**, 447, 1932, Abb. 6.

[2]) A. Goetz, ZS. f. Phys. **38**, 119, 1926.

[3]) Dazu wurden 2 mm starke Fe- und Ni-Drähte im Vakuum geglüht und ihre Temperatur durch ein Thermoelement bestimmt. Die Eichkurve stimmte mit der am Millivoltmeter von Siemens & Halske für Pt/Pt-Rh angebrachten Temperaturskale überein; außerdem war das aus dem Vergleich von schwarzer Strahlung und Oberflächenstrahlung des betreffenden Metalls errechnete Reflexionsvermögen in guter Übereinstimmung mit den in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegebenen Werten.

[4]) Die abweichende Lage der Kurvenpunkte von der Kösterschen Darstellungsform erklärt sich aus der Verwendung der im Ergänzungsband der Tabellen von Landolt-Börnstein angegebenen neubestimmten Atomabstände.

[5]) H. Kösters, a. a. O.

und den für Fe (4,77 Volt) nach Siljeholm[1]) hinzu. Die von uns neu bestimmte Austrittsarbeit für Ni ordnet sich gut in die Kurve ein, dagegen liegt der durch unsere Messungen bestätigte Wert nach Jentzsch für Fe sehr abseits, im Gegensatz zum Siljeholmschen Ergebnis.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auf Grund der neueren Messungen der Austrittsarbeiten und Gitterabstände die Einordnung in die Schottkysche Beziehung weit weniger befriedigend ausfällt, als es nach der Kösters- und Siljeholmschen Darstellung zu erhoffen war.

Als Endergebnis unserer Messungen bleibt nach unserer Auffassung somit nur die Vermehrung der Versuchsergebnisse. Diese können zur Kritik

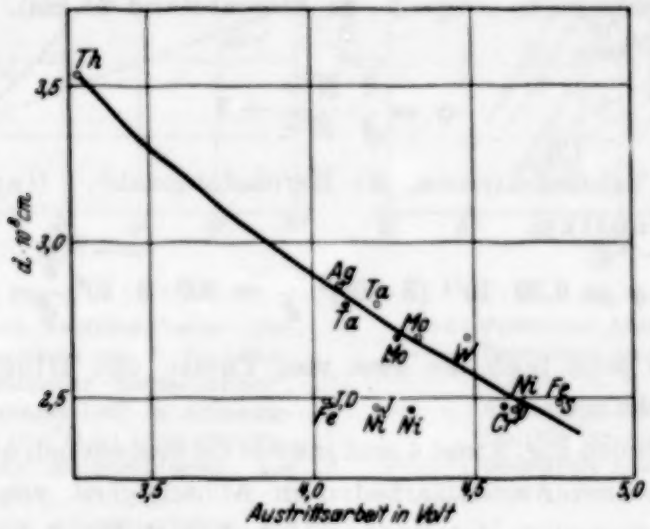


Fig. 2.

Gemessene Austrittsarbeiten in Abhängigkeit vom Atomabstand d.
●: Nach Kösters (Voltaspannungsdifferenzen).
○: Glühelektrisch bestimmt*.
———: Kurve der Gleichung $\varphi = c \cdot 300 \cdot 12 \cdot 10^9\, s/d$ für $c = 0{,}202$.
$\circ_J$ von Jentzsch, $\circ_S$ von Siljeholm, $\circ_D$ von Distler gemessen.
* Nach Handb. d. Experimentalphysik Wien-Harms, Bd. 13, 2. Teil, S. 51, 1928.

der Rechenergebnisse einer inzwischen von Tamm und Blochinzev[2]) entwickelten Theorie benutzt werden.

Die Theorie von Tamm und Blochinzev verdient besondere Beachtung, weil unter ausschließlicher Berücksichtigung der Bildkraft hier einmal bei Annahme einer rechtwinkligen Potentialstufe die Austrittsarbeit (in Volt) zu

$$\chi = 4 \cdot \left(\frac{z}{v}\right)^{1/3} \tag{1}$$

[1]) G. Siljeholm, Ann. d. Phys. **10**, 178, 1931.
[2]) Ig. Tamm u. D. Blochinzev, ZS. f. Phys. **77**, 774, 1932; Phys. ZS. d. Sowjetunion **3**, 170, 1933.

(z: freie Elektronen pro Atom, v: Atomvolumen), andererseits nach dem Thomas-Fermischen Verfahren zu

$$\chi = 15{,}6 \cdot \left(\frac{z}{v}\right)^{2/3} \tag{2}$$

berechnet wird.

Durch diese Beziehungen wird die Zahl der theoretischen Berechnungen, die einen Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Materialkonstanten erstreben, um weitere zwei vermehrt[1]). Schottky[2]) berechnet:

$$\varphi = 300 \cdot 12 \cdot 10^9 \frac{\varepsilon}{d}$$

(ε: Elementarquantum in Ampsek., d: Atomabstand in cm). Spanner[3]) setzt empirisch an:

$$\varphi = \frac{7}{4} \cdot \frac{N^{3/2}}{Z^{1/2}} + 1$$

(N: Zahl der Valenzelektronen, Z: Kernladungszahl). Gapon[4]) findet ähnlich wie Schottky:

$$\varphi = 6{,}29 \cdot 10^{11}\ (3 \cdot 10^9)^2 \frac{\varepsilon^2}{d} = 300 \cdot 3 \cdot 10^9 \frac{\varepsilon}{d}.$$

Hinzu kommen jetzt noch die zwei von Tamm und Blochinzev aufgestellten Beziehungen.

In den folgenden Fig. 3 und 4 sind jeweils die gemessenen und die aus (1) und (2) berechneten Austrittsarbeiten in Abhängigkeit von $(1/v)^{1/3}$ eingetragen. Für einwertige Metalle ($z = 1$) muß nach Fig. 3 der Darstellung $(z/v)^{2/3}$ der Vorzug gegeben werden. Schon aber bei $z = 2$ (Fig. 4) werden die Meßergebnisse ebenso unvollkommen durch die Gerade $4 \cdot (2/v)^{1/3}$ wie durch die Kurve $15{,}6 \cdot (2/v)^{2/3}$ beschrieben.

Diese Erwägungen haben dabei noch die Richtigkeit der vor $(z/v)^{1/3}$ bzw. $(z/v)^{2/3}$ stehenden Konstanten zur Voraussetzung. Nun erscheint es uns bei den groben Annahmen, deren eine solche Rechnung bedarf, vielleicht eher angebracht, wenn man dem Endergebnis nur die Proportionalität mit $(z/v)^{1/3}$ bzw. $(z/v)^{2/3}$ entnimmt. Hiervon ausgehend, können für $z = 2$ die gemessenen Austrittsarbeiten geradesogut durch eine Formel $c \cdot (z/v)^{1/3}$ wie durch $c' \cdot (z/v)^{2/3}$ (bei passend gewählter Konstante c bzw. c', wie

---

[1]) Hierbei wird von dem Zusammenhang Gitterpotential—Austrittsarbeit abgesehen (L. Rosenfeld u. E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **49**, 534, 1928; E. Rupp, Leipziger Vorträge 1930).

[2]) W. Schottky, a. a. O.

[3]) H. J. Spanner, Ann. d. Phys. **75**, 609, 1924.

[4]) E. N. Gapon, ZS. f. Phys. **44**, 535, 1927.

$c = 5{,}5$ und $c' = 11$) dargestellt werden. Dabei lassen weder Jentzschs, Kösters, Siljeholms noch unsere Ergebnisse die eine vor der anderen Darstellungsart als bevorzugt erscheinen.

Durch die Meßpunkte für Metalle höherer Wertigkeit, also gerade der Metalle, deren Austrittsarbeiten bedeutend zuverlässiger bestimmt werden können, läßt sich nur eine Kurve legen. Diese ist weitgehend identisch

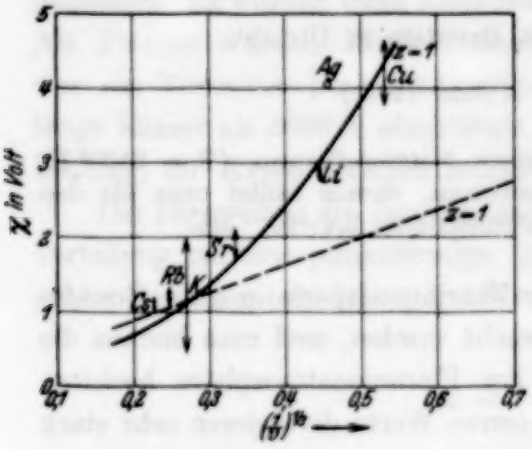


Fig. 3.

↕: Gemessene Austrittsarbeiten (Zusammenstellung von B. Gudden: „Lichtelektrische Erscheinungen", S. 40, Springer 1928) in Abhängigkeit von $(1/v)^{1/3}$ (v: Atomvolumen).
———: Berechnete Austrittsarbeiten aus $15{,}6 \cdot (z/v)^{2/3}$,
– – – –: Berechnete Austrittsarbeiten aus $4 \cdot (z/v)^{1/3}$ für $z = 1$.

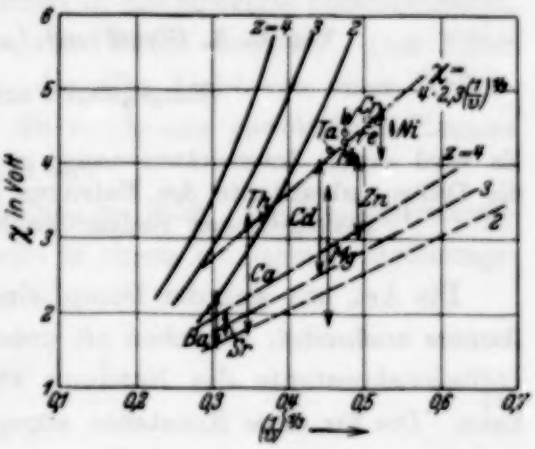


Fig. 4.

ooo: Gemessene Austrittsarbeiten.
———: Berechnete Austrittsarbeiten aus $15{,}6\,(z/v)^{2/3}$.
– – – –: Berechnete Austrittsarbeiten aus $4\,(z/v)^{1/3}$ für $z = 2$, 3 und 4.
– · – · –: Berechnete Austrittsarbeiten aus $4 \cdot 2{,}3\,(1/v)^{1/3}$.

mit der Geraden $\chi = 4 \cdot 2{,}3 \cdot (1/v)^{1/3}$ und nicht durch eine $(1/v)^{2/3}$-proportionale Beziehung zu beschreiben. Damit sind wir aber wieder bei der Schottkyschen Beziehung $\varphi \sim 1/d$ angelangt, nur daß wir statt der röntgenographisch bestimmten d-Werte die den d proportionalen, aus Atomgewicht und Dichte errechneten $(1/v)^{1/3}$-Werte einsetzten.

Wie wir sahen, läßt sich auf Grund des Vergleichs von Berechnung und Experiment leider nicht allgemein entscheiden, welche der Darstellungen $\varphi \sim 1/d$, $\chi \sim (z/v)^{1/3}$ oder $\chi \sim (z/v)^{2/3}$ am berechtigtsten erscheint.

Erlangen, Physikal. Institut der Universität, Mai 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Die optische Bestimmung der Diffusionskonstante für Natrium.

Von **L. A. Ginsel** und **L. S. Ornstein** in Utrecht.

(Eingegangen am 9. Juni 1933.)

Es wird durch Intensitätsmessung in einer Natriumflamme ($T = 2100^0$ K) die Diffusionskonstante des Natriums bestimmt, daraus findet man für den gaskinetischen Radius des Natriumatoms $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die Art, wie sich der Dampf einer Natriumsalzperle in einer Bunsenflamme ausbreitet, ist schon oft untersucht worden, weil man hieraus die Diffusionskonstante des Natriums in der Flammenatmosphäre herleiten kann. Die für diese Konstante angegebenen Werte divergieren sehr stark und liegen zwischen 1 und 20.

Es sind hauptsächlich zwei Methoden[1]) benutzt worden. Nach der einen, nach welcher die kleinsten Werte gefunden wurden, bestimmte man den Konzentrationsverlauf unmittelbar unter der Salzperle (auf 0,3 bis 1 mm), wo die Flammentemperatur wie auch die Geschwindigkeit des Flammengases, welche Größen man bei der Berechnung der Diffusionskonstante zu benutzen hat, nicht leicht genau zu bestimmen sind. Nach der zweiten Methode wird optisch die Begrenzung der leuchtenden Flamme oberhalb einer Salzperle bestimmt und daraus die Diffusionskonstante berechnet.

Diese Methode gab die größeren Werte ($D > 8$). Es muß dabei die Begrenzung bis auf 0,1 mm genau gemessen werden. Wie wir unten zeigen werden [vgl. Formel (2) unten], sind die Zahlen, die sich aus Messungen nach dieser Methode ergeben, noch mit 2 zu multiplizieren, so daß die tatsächlichen Angaben für die Diffusionskonstante sogar zwischen 1 und 40 liegen.

Wir haben eine Methode benutzt, die sich der zweiten der genannten Methoden anschließt. Es wurde die Intensitätsverteilung in der Flamme oberhalb einer kleinen Boraxperle dadurch gemessen, daß die Flamme

---

[1]) Siehe die zusammenfassende Arbeit von A. Becker, Handb. d. Experimentalphysik Bd. 13, 1. Teil, S. 272.

durch ein geeignetes Filter photographiert wurde; dabei wurden Schwärzungsmarken auf der Platte erhalten, indem man einige Aufnahmen einer homogenen Natriumflamme mit auf die Platte brachte, wobei ein geeichter Stufenabschwächer zwischen Platte und Flamme gestellt war.

Eine konstante Flamme wurde in der üblichen Weise erzeugt. Die Flammengeschwindigkeit wurde nach der Methode von da C. d'Andrade gemessen. Es wurden dazu Kohlenteilchen in das Mischgas hineingebracht. Als Platten wurden Ilford Panchromatic-Platten benutzt. Das Filter war ein Tartrasine-Eosingelatinefilter, das alles Licht von einer Wellenlänge kürzer als 5600 Å absorbierte. Es wurde eine gewöhnliche Kamera benutzt; die Expositionszeit betrug 0,1 sec.

Die Berechnung der Intensitätsverteilung im Bilde. Die Konzentrationsverteilung um eine punktförmige Quelle in einem homogenen Strömungsgebiet wird gegeben durch die Formel[1])

$$n = \frac{C e^{\frac{V}{2D}(z-r)}}{r}, \tag{1}$$

worin r den Abstand von der Quelle bis zum betrachteten Punkt, z die Höhe dieses Punktes über der Quelle, V die Flammengeschwindigkeit, D die Diffusionskonstante, C eine Konstante bedeuten. Aus dieser Formel kann nun die Intensitätsverteilung im Bilde berechnet werden.

Die Teilchen, die auf einer Geraden liegen, die durch den Mittelpunkt der abbildenden Linse geht, werden in genügender Annäherung in einem Punkt abgebildet, weil durch den starken Konzentrationsverlauf des leuchtenden Teiles die Gerade nie größer als 6 mm ist, also klein gegenüber dem durchschnittlichen Abstand des leuchtenden Teiles von der Linse (350 mm). Es wurde festgestellt, daß keine störende Brechung des Na-Lichtes in dem Dampfstreifen stattfindet. Vernachlässigt man den Richtungsunterschied der Geraden und nimmt man sie also parallel derjenigen, die von der Quelle zum Mittelpunkt der Linse geht, so wird die Zahl der leuchtenden Teilchen gegeben durch die Formel

$$N = C e^{\frac{Vz}{2D}} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{V}{2D}(r^2+t^2)^{1/2}}}{(r^2+t^2)^{1/2}}\,\mathrm{d}t,$$

worin r den Abstand des Quellenpunktes von der Geraden, t den Abstand eines Punktes der Geraden vom Fußpunkt der Lotlinie aus der Quelle,

[1]) Siehe auch H. A. Wilson, Phil. Mag. (6) **24**, 118, 1912.

z die Projektion von r auf die Linie durch den Quellenpunkt parallel zu der Richtung des Gasstroms bedeuten. Setzt man

$$z = 1 + \frac{t^2}{r^2},$$

so wird

$$N = Ce^{\frac{Vz}{2D}} \int_1^\infty \frac{e^{-\frac{Vrz}{2D}}}{\sqrt{z^2-1}}\,\mathrm{d}z$$

oder

$$N = Ce^{\frac{Vz}{2D}} f(p), \quad \text{wobei} \quad p = \frac{Vr}{2D}.$$

Man kann leicht zeigen, daß $f(p)$ der Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}p^2} + \frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}p} - f = 0$$

genügt, also einer Besselschen Differentialgleichung für rein imaginäres Argument. Man braucht die Lösung, die für $p = 0$ unendlich ist und für $p = \infty$ verschwindet.

Bekanntlich wird diese für p größer als 10 asymptotisch gut dargestellt durch

$$f(p) = \text{konst}\,\frac{e^{-p}}{p^{1/2}}.$$

In unserem Problem ist p immer größer als 20; wir können also die asymptotische Darstellung benutzen. Hieraus ergibt sich für die Intensitätsverteilung

$$J = A\,\frac{e^{-\frac{V(z-r)}{4D}}}{r^{1/4}},$$

weil die Intensität proportional $\sqrt{N}$ ist. Das letztere wurde von uns auch experimentell durch Messung des Intensitätsverhältnisses der D-Linien ($\sqrt{2}:1$) bestätigt gefunden, was auf starke Umkehrung nach der Gouyschen Theorie hinweist, die also angewandt werden darf. Ist x die Entfernung vom Punkte bis zur Symmetrieachse, so wird, weil x^2/z immer genügend klein ist:

$$J = A\,\frac{e^{-\frac{Vx^2}{8Dz}}}{r^{1/4}}. \tag{2}$$

Davis u. a. benutzten die Formel (1) für n statt (2) für N, daher müssen die von ihnen angegebenen Werte mit 2 multipliziert werden.

Meßergebnisse. Es wurden zehn Aufnahmen gemacht, sieben bei einer Flammengeschwindigkeit von 415 cm sec^{-1} und drei bei einer Geschwindigkeit von 625 cm sec^{-1}. Zunächst wurde der Verlauf von J mit $r^{1/4}$ ($x = 0$) geprüft. Fast in allen Fällen stellte es sich heraus, daß die Intensität für r-Werte kleiner als 1,5 cm zu niedrig war.

Es seien hier zwei charakteristische Beispiele angegeben:

r cm		0,42	1,3	2,1	3	
$Jr^{1/4}$ (in willkürlicher Einheit)		65	85	91	92	$V = 415$ cmsec,

r	0,5	1	2	3	4	4^5	
$Jr^{1/4}$	40^5	45	50	52	51^5	51	$V = 625$ cmsec.

Die Zunahme von $Jr^{1/4}$ ist für $V = 625$ immer merkbar kleiner als die Zunahme für $V = 415$. In einem Fall stimmt sogar der gefundene Intensitätsverlauf im ganzen Variationsbereich von r mit dem theoretisch zu erwartenden überein:

r	0,5	1	2	3	4	4,5
$Jr^{1/4}$	55	56	58	58	55	53.

Es wurde weiter der Intensitätsverlauf für $z = \text{const}$ mit dem theoretischen Verlauf verglichen. Um dabei Formel (2) einfach benutzen zu können, wurde folgendes Verfahren angewandt:

Statt der üblichen Schwärzung wurde das Verhältnis u/u_B benutzt, wobei u_B der zu der unbelichteten Platte gehörige Galvanometerausschlag des Mikrophotometers und u die Differenz zwischen u_B und dem zu einem gewissen belichteten Teil der Platte gehörigen Galvanometerausschlag sind. Dies Verhältnis gegen den Logarithmus der relativen Intensität aufgetragen gibt eine Kurve, deren geradliniger Teil der Beziehung

$$\frac{u}{u_B} = A \log J - B$$

genügt. Durch Kombination dieser Formel mit der Formel (2) ergibt sich

$$\frac{u}{u_B} = \frac{AVx^2}{8Dz} + \text{const.}$$

Ist weiter $u(0)$ der u-Wert für $x = 0$, so kann man schreiben:

$$\frac{u - u(0)}{u_B} = \frac{AVx^2}{8Dz}.$$

Also wird

$$D = \frac{AV}{8z} \cdot \frac{u_B}{u - u(0)}\, x^2.$$

Berechnet man D bei einem z-Wert für die verschiedenen Werte von x, so findet man auch hier für z-Werte kleiner als 1,5 cm einen beträchtlichen Unterschied zwischen Theorie und Beobachtung. Es seien wieder einige Beispiele angegeben:

x . . .	0,09	0,13	0,15	0,18 cm	$V = 625$ cmsec^{-1}	
D . . .	3,9	3,8	3,65	3,65	$z = 0{,}5$ cm,	
x . . .	0,12	0,21	0,31	0,42		
D . . .	3,10	3,00	3,02	3,04	$z = 2$ cm,	
x . . .	0,11	0,14	0,15	0,18	0,2 $V = 415$ cmsec^{-1}	
D . . .	7,7	6,15	5,3	5.25	5,27 $z = 0{,}42$ cm,	
x . . .	0.16	0,23	0,28	0,31	0,35	
D . . .	3,6	3,48	3,49	3,38	3,40 $z = 2$ cm.	

Die gefundenen Abweichungen sind auch hier für die Werte bei $V = 625$ geringer als für die Werte bei $V = 415$. Und in jenem Falle, wo die $r^{1/4}$-Abhängigkeit der Theorie entspricht, ist auch die Abhängigkeit von x^2 befriedigend, wie die folgenden Beispiele zeigen:

$z = 0{,}5$:

x . . .	0,04	0,05	0,06	0,08 cm
D . . .	2,96	2,94	2,85	2,90;

$z = 2$:

x . . .	0,08	0,11	0,13	0,15 cm
D . . .	2,98	2,90	2,98	2,97.

Den Mittelwert für jede Aufnahme (es sind nur Werte für D, die zu z größer als 2 gehören, benutzt) findet man in dem folgenden Beispiel:

D . . .	3,3	3,4	3,25	3,38	3,20	3,33	$V = 415$ cmsec^{-1}
D . . .	3,10	3,02	2,95				$V = 625$ cmsec^{-1}.

Hieraus ergibt sich für D 3,24 ($T = 2100^0$ K).

Die gefundenen Abweichungen werden durch den kontinuierlichen Hintergrund verursacht, der wie bekannt, immer im Na-Spektrum auftritt. Bei den Aufnahmen mit der Kamera wurde natürlich alles kontinuierliche Licht aus der Umgebung der D-Linien mitaufgenommen. Daher wurden zwei Aufnahmen der Flamme nach spektraler Zerlegung in einem Glasspektrographen gemacht, wobei sich die folgenden Zahlen ergaben:

	x . . .	0,1	0,14	0,20 cm	
$z = 0{,}5$ cm	D . . .	3,2	3,38	3,4	$V = 415$ cmsec^{-1},
	x . . .	0,13	0,19	0,23	
$z = 1$ cm	D . . .	3,1	3,4	3,5 ,	
	x . . .	0,12	0,20		
$z = 2$ cm	D . . .	3,5	3,6	Mittelwert für D: 3,32.	

Aus diesen Messungen geht also der Grund der Abweichungen klar hervor. Das Verschwinden der Abweichungen in größerer Entfernung von der Perle und bei größerer Gasgeschwindigkeit ist aus dem gegenüber dem D-Licht schärferen Intensitätsabfall (keine Selbstumkehrung!) des kontinuierlichen Lichtes bei Konzentrationsabnahme des Na zu erklären. Wegen der größeren Abbildungsfehler bei Benutzung des Spektrographen sind die hier gefundenen Werte nicht so genau, wie die oben angegebenen.

Endlich haben wir auch aus Intensitätsmessungen im kontinuierlichen Hintergrund bei $\lambda = 4500$ Å D-Werte erhalten, die nicht wesentlich von den schon angegebenen Werten abweichen. Einzelheiten werden demnächst veröffentlicht werden. Aus den gefundenen Werten für D läßt sich der gaskinetische Radius des Na-Atoms bestimmen. Weil man aber die genaue Zusammensetzung des Flammengases nicht kennt, besteht eine Unsicherheit in dem Wert des Durchmessers des Flammenmoleküls. Nach Becker[1]) findet man hierfür die Grenzen $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm (vollständige Verbrennung der Gase) und $2{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm (Zusammensetzung des Gases unmittelbar über dem inneren Konus einer Bunsenflamme). Nehmen wir hier den Mittelwert $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, so ergibt sich nach der Formel[2])

$$D_{12} = \frac{1}{3\pi\nu(\sigma_1 + \sigma_2)^2}\sqrt{\frac{2RT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}$$

für den Radius des Na-Atoms

$$r = 2{,}4 \cdot 10^{-8}\text{ cm}.$$

Für die Masse eines Flammenmoleküls ist dabei als Mittelwert von $2 \cdot 10^{-23}$ g und $2{,}8 \cdot 10^{-23}$ g $2{,}15 \cdot 10^{-23}$ g gesetzt worden.

Vergleicht man diese Zahl mit der Maximalentfernung des Leuchtelektrons in der Grundbahn von dem Kerne[3])

$$2{,}6 \cdot 10^{-8}\text{ cm},$$

so ist das Resultat sehr befriedigend.

---

[1]) Siehe A. Becker, Ann. d. Phys. (4) **24**, 857, 1907.
[2]) J. H. Jeans, The dynamical theory of gases. 4. Aufl., S. 316.
[3]) B. Thomas, ZS. f. Phys. **24**, 190, 1924.

Das Rotationsramanspektrum von O_2 bei hohem Druck.

Von **B. Trumpy** in Trondheim.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1933.)

Es wurde das Rotationsramanspektrum von O_2 bei 15, 30 und 60 Atm. aufgenommen, um die Störung der Rotationszustände bei wachsendem Druck zu studieren. Die Störung ist aber kleiner, als man nach früheren Angaben erwarten könnte. So treten bei 60 Atm. Druck die einzelnen Rotationslinien deutlich hervor, zwar etwas verbreitert, aber nicht vollständig verwaschen, wie eine frühere Angabe für 30 Atm. lautet. Die Intensität der Rotationslinien bei 15 Atm. wurde photometrisch gemessen; der Intensitätsverlauf stimmt sowohl nach der stokesschen als der antistokesschen Seite innerhalb der Fehlergrenzen mit den Forderungen der Quantenmechanik überein.

1. Einleitung. In zwei früheren Arbeiten[1]) haben wir die scheinbar kontinuierliche Strahlung untersucht, die bei Streuung des Lichtes in Flüssigkeiten auf jeder Seite der primär eingestrahlten Frequenz entsteht. Sowohl der Intensitätsverlauf als der Polarisationszustand dieses Kontinuums wurde für verschiedene Flüssigkeiten gemessen. Früher hat auch J. Weiler[2]) die Intensität des Kontinuums für drei verschiedene Flüssigkeiten photometrisch untersucht. Die Entstehung dieses Kontinuums läßt sich am nächstliegendsten durch die Annahme erklären, daß es sich hier um Ramanspektren nicht aufgelöster Rotationsbanden der streuenden Moleküle handele. Ein Vergleich der Versuchsresultate mit der von Manneback[3]) gegebenen Theorie der Rayleigh- und Rotationsramanlinien zweiatomiger Moleküle ist deshalb von großem Interesse.

Es zeigt sich, daß die Versuchsergebnisse sowohl hinsichtlich der Intensität als auch des Polarisationszustandes des Kontinuums wenigstens qualitativ mit der Theorie in Übereinstimmung stehen. So ist nach Manneback die Intensität der Rotationsramanlinien dem Quadrat der Anisotropie der streuenden Moleküle proportional. Die Intensität des Kontinuums in der Nähe der Rayleighlinien zeigt auch für verschiedene streuende Flüssigkeiten einen mit der Anisotropie der Moleküle übereinstimmenden Gang. Weiler hat drei verschiedene Flüssigkeiten, Benzol, Cyclohexan und Cyclohexen, wir haben die Flüssigkeiten Tetrachlorkohlenstoff, norm. Propylalkohol, Isobutylalkohol, norm. Butylalkohol, Aceton, Toluol und Benzaldehyd untersucht. In allen Fällen wächst die Intensität des Kontinuum-

[1]) B. Trumpy, D. Kgl. Norske Viskens-Selsk. Forh. **5**, Nr. 16 u. 47, 1932.
[2]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **68**, 782, 1931.
[3]) C. Manneback, ebenda **62**, 224, 1930.

mit der Anisotropie der streuenden Moleküle. Manneback zeigt weiter, daß jede Rotationslinie einen konstanten Depolarisationsgrad von 6/7 besitzt, wenn unpolarisiertes Primärlicht angewandt wird. Unsere Polarisationsmessungen des Kontinuums für verschiedene Flüssigkeiten mit stark abweichendem Depolarisationsgrade stehen auch mit dieser Forderung der Theorie in qualitativer Übereinstimmung. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß Licht von einer Quecksilberlampe längs einer wohldefinierten Richtung OX in das Streugefäß geschickt wurde.

Das Streulicht wurde in einer Richtung OY senkrecht dazu beobachtet. Vor dem Spalt des Spektrographen war ein Nicol aufmontiert, das nacheinander in die Richtungen OX und OZ eingestellt wurde. Die Ausmessung der in dieser Weise erhaltenen Spektren zeigte, daß das Intensitätsverhältnis des Kontinuums zur Mitte der unverschobenen Rayleighlinie in den beiden Richtungen verschieden ausfiel, und zwar war die Differenz dieser Verhältniszahlen, wie auch die Theorie fordert, von dem Depolarisationsgrad der streuenden Flüssigkeit abhängig. Für verschiedene Flüssigkeiten mit bekanntem Depolarisationsgrad wie Aceton, Chloroform und Toluol wurde in dieser Weise eine qualitative Übereinstimmung mit der Theorie nachgewiesen.

Quantitativ bestehen aber gewisse Divergenzen zwischen der Mannebackschen Theorie und den Versuchsergebnissen für Flüssigkeiten. So ist z. B. der gemessene Intensitätsverlauf des Kontinuums von dem nach der Theorie mit Hilfe des Boltzmannschen Gewichtsfaktors berechneten Intensitätsverlauf völlig verschieden. Bei großen Frequenzdifferenzen $\Delta\nu$ ist die Intensität des Kontinuums viel stärker als nach der Theorie zu erwarten wäre. Dies geht sowohl aus den Messungen von Weiler wie auch aus unseren Messungen deutlich hervor. Diese Divergenz bleibt beim Vergleich mit einer kürzlich erschienenen Theorie von Placzek und Teller über die Rotationsstruktur mehratomiger Moleküle bestehen[1]). Weiter zeigt ein quantitativer Vergleich unserer Polarisationsmessungen mit den Forderungen der Mannebackschen Theorie, daß eine besondere, allerdings nicht bedeutende Polarisation des Kontinuums hinzugekommen ist. Der Grund dieser Divergenzen ist wohl hauptsächlich in den weitgehenden Störungen der Rotationszustände im flüssigen Zustand zu suchen. Durch die zahlreichen Zusammenstöße der streuenden Moleküle müssen wenigstens die niederen Rotationsniveaus weitgehend zerstört werden, und es scheint für Flüssigkeiten zweifelhaft zu sein, von freien Rotationen

[1]) G. Placzek u. E. Teller, ZS. f. Phys. **81**, 209, 1933.

der Moleküle überhaupt sprechen zu dürfen. Um die Störung der Rotationen näher zu verfolgen, wäre es von großem Interesse, den hier besprochenen Effekt für Gase bei variierendem Druck — wenn möglich — bis in die Nähe des flüssigen Zustandes photometrisch zu studieren. Wir haben derartige Untersuchungen angefangen und geben im folgenden die Resultate der einleitenden Versuche mit O_2 wieder.

2. Experimentelles. Das Ramanrohr war aus dickwandigem Spezialglas verfertigt, mit einem inneren Durchmesser von 1,3 cm und äußerem Durchmesser von 2,0 cm. Die Länge des Rohres betrug 45 cm. Das eine Ende des Rohres war mit einem Stahlrohr verbunden, das mit Zuführungsleitungen für Manometer und Sauerstoffbombe versehen war. Das Stahlrohr war innen geschwärzt und bildete einen guten schwarzen Hintergrund.

Der Sauerstoff wurde während des Versuchs von zwei 45 cm langen Quecksilberbogenlampen beleuchtet, und die Expositionszeit betrug um 40 bis 100 Stunden. Der angewandte Glasspektrograph gab in der Umgebung der Linie 4046,8 eine Dispersion von 12 Å/mm. Es wurden auf jede Platte außerhalb der Aufnahme der Ramanspektren auch ein Paar Schwärzungsintensitätsskalen photographiert. Dies geschah mit Hilfe eines Graukeils von Zeiss-Ikon, der etwa nach den Angaben von Dorgelo[1]) auf dem Spalt abgebildet wurde, indem er das kontinuierliche Spektrum einer Wolframbogenlampe in bekannter Weise meßbar abschwächte. Als Erregerlinie wurde wesentlich 4046,8 benutzt, weil 4358 wegen der naheliegenden Linien 4348 und 4339 für die Untersuchung der antistokesschen Rotationslinien unbrauchbar war.

3. Resultate. Rotationsramanspektren von O_2 wurden bei 15, 30 und 60 Atm. aufgenommen. Die Ausmessung der Intensität der einzelnen Linien geschah mit Hilfe eines selbstregistrierenden Mikrophotometers, und dazu wurden die Aufnahmen bei 15 Atm. angewandt. Bei diesem Druck sind die Rotationslinien recht schmal, sie wachsen nicht zusammen, und die Intensitätsmaxima lassen sich dann gut bestimmen, indem für den schwachen kontinuierlichen Untergrund leicht eine Korrektion angebracht werden konnte. In Tabelle 1 sind die Meßresultate zusammengestellt. Wegen Störungen von der starken Erregerlinie ist die erste und zweite Rotationslinie nicht beobachtet worden.

Der Intensität der stärksten Rotationslinie, d. h. der stokesschen Linie Nr. 5, ist willkürlich der Wert 10 gegeben. In der letzten Spalte der

[1]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **13**, 206, 1923.

Tabelle 1 sind vergleichshalber die nach Segré[1]) für die Versuchstemperatur um 30° C quantenmechanisch berechneten Intensitäten wiedergegeben, und auch in diesem Falle ist der Linie Nr. 5 nach Rot die Intensität 10 zugeteilt. Die Intensitäten der Sauerstoffframanlinien sind früher von Segré (l. c.) untersucht worden, indem er die Aufnahmen Rasettis an O_2 photometrisch untersuchte. Er gibt eine Photometerkurve wieder, berichtet aber nicht über quantitative Ausmessungen derselben mit Hilfe von Schwärzungsintensitätsmarken. Diese Untersuchung kann deshalb nur als qualitativ bezeichnet werden.

Tabelle 1.

Erregerlinie 4046,8.

	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Linienabstand	Linien r	Intensität beob.	Intensität ber.
	141,2	11,6	12	—	—
	129,6	11,7	11	—	—
	117,9	11,6	10	2,8	2,90
	106,3	11,5	9	4,3	4,15
	94,8	11,7	8	6,0	5,70
Rotverschoben	83,1	11,3	7	7,2	7,50
	71,8	11,8	6	9,1	9,10
	60,0	11,3	5	**10,0**	**10,0**
	48,7	11,4	4	9,7	9,95
	37,3	11,4	3	8,8	8,65
	25,9	—	2	—	6,20
	25,8	—	2	—	5,15
	37,4	11,6	3	6,8	6,65
	48,6	11,2	4	7,5	6,95
Blauverschoben	60,3	11,7	5	6,8	6,45
	72,0	11,7	6	5,8	5,55
	83,4	11,4	7	4,5	4,30
	94,5	11,1	8	3,2	3,15

Als Mittel der Linienabstände bekommen wir den Wert 11,50 cm^{-1}. Das gibt für B_0 den Wert 1,438 cm^{-1}, der in guter Übereinstimmung steht mit früheren Messungen und mit dem aus den Bandenspektren berechneten Wert 1,439 cm^{-1} [2]).

Die erste Linie läßt sich wegen der Störung der Erregerlinie nicht ausmessen. Wir berechnen aber mit Hilfe der konstanten Differenz 11,5 cm^{-1} die Verschiebung dieser Linie zu 14,4 cm^{-1}, was genau $^5/_4$ der Verschiebungsdifferenz der anderen Linien entspricht. Dies Ergebnis steht auch in guter Übereinstimmung mit früheren Angaben, und wir werden deshalb diese

[1]) E. Segré, Cim. **7**, 380, 1930.

[2]) F. Rasetti, ZS. f. Phys. **61**, 598, 1930; Cim. **6**, Nr. 9, 1929; W. Ossenbrüggen, ZS. f. Phys. **49**, 167, 1928.

Tatsache nicht näher besprechen, sondern weisen auf frühere Arbeiten hin (l. c.).

Die beobachteten Intensitäten der antistokeschen Linien scheinen etwas höher als die nach Segré[1]) berechneten Werte zu liegen. Daß diese Divergenz reell ist, dürfen wir aber nicht behaupten. Die photometrischen Messungen sind nämlich wegen der Korrektion des kontinuierlichen Untergrundes nur auf 5 bis 7% richtig, und innerhalb dieser Fehlergrenze stimmen die beobachteten Intensitäten mit den theoretisch berechneten überein.

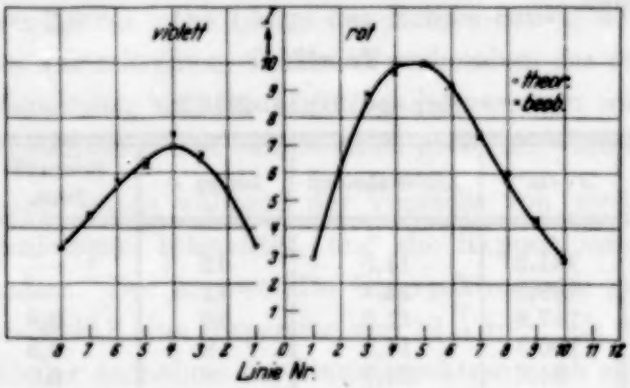


Fig. 1. Intensitätsverteilung im Rotationsramanspektrum von O_2.

Ein Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Intensitäten ist in Fig. 1 durchgeführt worden[2]).

4. Die Verbreiterung der Linien mit wachsendem Druck. Früher hat Bhagavantam[3]) das Rotationsspektrum einiger Gase unter hohem Druck aufgenommen. Leider ist uns seine Originalarbeit nicht zugänglich gewesen. Weiler[4]) hat aber seine Arbeit in einem zusammenfassenden Bericht eingehend zitiert.

Nach Bhagavantam existiert für jedes Gas ein kritischer Druck, der durch Gleichsetzen der molekularen Zusammenstöße im Gase mit der Frequenz der unteren Rotationszustände bestimmt wird. Oberhalb dieses Druckes, der für O_2 zu 21,6 Atm. berechnet wird, ist nach Bhagavantam keine aufgelöste Rotationsfeinstruktur der Rayleighlinien des betreffenden Gases zu erwarten. So hat Bhagavantam für O_2 bei 20 Atm. noch eine aufgelöste Rotationsfeinstruktur erhalten, während bei einem Druck von 30 Atm. diese bereits vollständig verwaschen war. Wir können dieser Ansicht nicht beistimmen, indem unsere Aufnahmen bei 60 Atm. eine gut

[1]) E. Segré, Rend. Acc. Naz. **11**, 825, 1930.

[2]) Die beobachtete Intensität der antistokesschen Linie Nr. 5 ist in der Figur zu niedrig angegeben.

[3]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **6**, 319, 1931.

[4]) J. Weiler, Phys. ZS. **33**, 489, 1932.

aufgelöste und deutlich sichtbare Rotationsfeinstruktur gaben, wie auch aus der Fig. 2, eines vergrößerten Spektrums des Sauerstoffs bei 60 Atm. hervorgeht. Wie man sieht, sind die einzelnen Rotationslinien gut sichtbar. Zwar greifen die Linien ein wenig ineinander über, und die Breite der Linien ist deutlich größer als bei 15 und 30 Atm. Messungen zeigen, daß die Linienmaxima auch nicht verschoben sind. Ihre Lagen stimmen mit den Angaben der Tabelle 1 gut überein. Auch scheinen die Intensitäten unverändert zu sein. Wie man bemerken wird, sind die fünfte Linie nach Rot, die vierte nach Blau die stärksten Linien innerhalb ihrer Serien, wie auch die Theorie und die Messungen bei 15 Atm. zeigen. Wegen des beginnenden Zusammenfließens

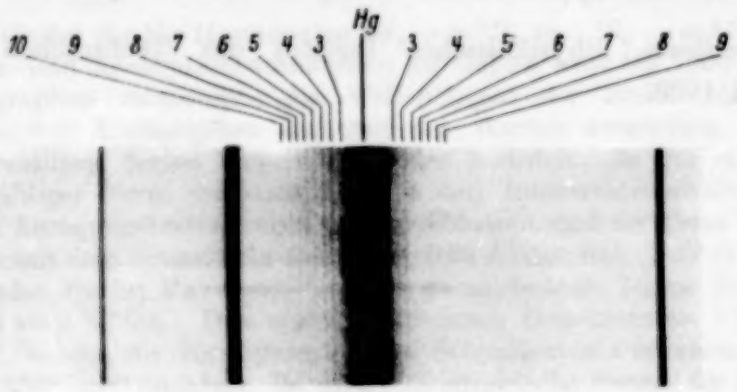


Fig. 2. Rotationsfeinstruktur in O_2 bei 60 Atm.

der Linien sind aber genaue Intensitätsangaben nicht gut möglich. Eine von der Theorie abweichende Intensitätsverteilung — wie von Weiler und uns für Flüssigkeiten nachgewiesen wurde — ist jedoch bei Sauerstoff bis 60 Atm. nicht vorhanden. Es gibt auch keinen kritischen Druck, bei welchem die Rotationsfeinstruktur plötzlich verschwindet. Nach unseren Messungen steigen die Breiten der Einzellinien ungefähr proportional mit dem Druck etwa im Sinne der Theorie der Lorentzschen Stoßverbreiterung. Die Anwendung dieser Theorie auf unseren Fall gibt bei 60 Atm. ein beginnendes Zusammenfließen der Einzellinien, eine Tatsache, die mit unseren Beobachtungen qualitativ in guter Übereinstimmung steht. Es ist wohl anzunehmen, daß ein kritischer Druck, der durch Gleichsetzen der Stoßzahl und der niedrigsten Rotationsfrequenz berechnet ist, *nur* diese ungewöhnlich stark zu stören vermag, und daß sich eine solche vollständige Störung erst bei entsprechend höheren Drucken nach den folgenden Rotationsfrequenzen ausbreitet.

Leider ist die erste Linie unseres Photogramms von der starken Primärlinie überdeckt, wobei eine Feststellung eines solchen Effektes für diese

Linie unmöglich war. Die zweite Linie aber ist auf der Originalplatte bei einem Druck von 60 Atm. gut sichtbar.

In anschließenden Arbeiten beabsichtigen wir, auch die Rotationsfeinstruktur anderer Gase bei hohen Drucken zu messen. Auch hoffen wir, die hier untersuchten Sauerstofflinien bei noch höheren Drucken weiter studieren zu können.

Der Stiftung „Nationalgaven til Chr. Michelsen", die diese Arbeit mit Geldmitteln unterstützt hat, möchten wir auch an dieser Stelle herzlich danken. Weiter sind wir „Den Tekniske Höiskoles Fond" für die Gewährung von Mitteln zur Apparateanschaffung zu Dank verpflichtet.

Trondheim, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im April 1933.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über die Hauptserien $^1S_0 - m\,^1P_1$ und $^1S_0 - m\,^3P_1$ des Quecksilberbogenspektrums (Hg I) und ihren Störungsterm $^1P_1\,(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$.

Von **H. Beutler** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Mai 1933.)

Die höheren Glieder der Hg-Hauptserien $^1S_0 - m\,^1P_1$ und $^1S_0 - m\,^3P_1$ wurden aus Emissions- und Absorptionsaufnahmen im Gebiet 1400 bis 1200 Å im Vakuumspektrographen vermessen; die Wellenlängen der Linien bis $m = 14$ werden auf $\pm$ 0,02 Å angegeben und mit den Werten verglichen, die dafür aus den langwelligen Serien berechnet werden konnten. In der $m\,^1P_1$-Serie ist ein überzähliger Term vorhanden. Aus den Intensitätsverhältnissen bei verschiedenen Anregungsbedingungen wird geschlossen, daß der Term 7318 cm^{-1} (Kombination mit dem Grundterm 1300,98 $\pm$ 0,02 Å) den Bau $(5\,d)^9\,(6\,s)^2 6p\,^1P_1$ besitzt, daß also die im Paschen-Goetze verzeichneten Terme die normale Serie $(5\,d)^{10}\,6\,s\,m\,p$ bilden. Dies steht im gewissen Gegensatz zu Shenstone und Russell, welche die Konfiguration des Störungsterms erkannten, dessen Lage aber zu 5368 cm^{-1} angaben. Es wird eine empirische Formel für Störungen von Serien angegeben, die für geringe Störungen in die Langersche Formel übergeht.

Im Bogenspektrum des Quecksilbers zeigen sich ausgesprochene Störungen einiger Termserien, so daß diese nicht mehr der Rydbergformel gehorchen.

In der Serie $n\,^3P_2$ des Hg I wurde ein neuer, zusätzlicher Term durch Takamine und Suga[1]) aufgefunden und durch Paschen[2]) bestätigt. Shenstone[3]) gab für den abnormen Verlauf dieser Serie die Erklärung: Neben den normalen Termen $n\,^3P_2$ mit der Konfiguration $(5\,d)^{10}\,6\,s\,m\,p$ [infolge Anregung eines äußeren 6 s-Elektrons aus dem Grundzustand $(5\,d^{10})\,(6\,s)^2$] sind Terme $n\,^3P_2$ aus der Konfiguration $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p$ möglich, bei denen aus dem Grundterm ein 5 d-Elektron angeregt wurde. Der niedrigste Term $^3P_2$ dieser Reihe $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ ist der neu aufgefundene und „stört" die normale Serie. Die Berechnung der Störung einer Termreihe durch einen Symmetrie-gleichen aus einer anderen Konfiguration

[1]) T. Takamine u. T. Suga, Sc. Papers Inst. Phys. and Chem. Res. Tokio **13**, 1, 1930.

[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. (5) **6**, 47, 1930.

[3]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. (2) **38**, 873, 1931.

ist durch eine Näherungsformel möglich geworden, die Langer[1]) angegeben hat. Ihre Anwendung auf die $m\,^3P_2$-Serie des Hg und viele Serien anderer Elemente haben Shenstone und Russell[2]) durchgeführt und so eine formelmäßige Darstellung zahlreicher gestörter Termserien gegeben.

Von besonderem Interesse ist eine starke Störung in der Reihe der $m\,^1P_1$-Terme des Hg. Schon von Wentzel[3]) war auf zwei Hg-Linien aufmerksam gemacht worden, die einen neuen Term — außer den im Paschen-Goetze angegebenen Termen — bei 7318 cm^{-1} belegen. Shenstone und Russell[4]) haben aus ihrer Berechnungsweise gestörter Serien nach der Formel von Langer den Schluß gezogen, daß dieser Term 7318 cm^{-1} der Konfiguration $(5\,d)^{10}\,6\,s\,8\,p$ zuzuschreiben ist. Dafür müsse der bisher in dieser Serie verzeichnete Term 5368 cm^{-1} herausgenommen werden, ihm sei die Struktur $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ zuzuordnen.

Mittels Absorptionsversuchen ist es nun gelungen, im Hg zahlreiche Terme der Konfiguration $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p$ ($m = 7$ bis 12) durch ihre Kombinationen mit dem Grundzustand zu fixieren[5]), die sich in drei Serien mit zwei verschiedenen Grenzen einordnen ließen. Nur die längstwelligen Linien zu den tiefsten Termen (mit $m = 6$) fehlten im Gebiet 1000 bis 700 Å. Herr Prof. Paschen wies auf die Wichtigkeit der Vervollständigung der Serie hin, und auf seine Anregung wurden diese Beobachtungen im Gebiet 1400 bis 1000 Å durchgeführt.

Von G. Wolfsohn[6]) wurden ebenfalls auf Veranlassung von Prof. Paschen Untersuchungen in dieser Richtung angestellt. Einer Ne-Entladung, die mit Oxydkathoden bei hohen Stromstärken betrieben wurde, wurde etwas Hg-Dampf zugegeben. Im 1 m-Vakuum-Gitterspektrographen erfolgte die Aufnahme der Emission. Es zeigte sich folgende Intensitätsverteilung in der Reihe der Hg-Linien: Die bisher angenommenen (Paschen-Goetze) Glieder der Hauptserie zeigen mit wachsenden Quantenzahlen monoton abfallende Intensität, der zusätzliche Term 7318 cm^{-1} macht sich durch eine Linie von abnorm geringer Intensität bei 1301,0 Å bemerkbar. Danach ist also der neue Term 7318 cm^{-1} als der fremde, störende in der $(5\,d)^{10}\,6\,s\,m\,p\,^1P_1$-Serie anzusehen — im Gegensatz zu der Deutung von Shenstone und Russell.

---

[1]) R. M. Langer, Phys. Rev. (2) **35**, 649, 1930, Letter.
[2]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. (2) **39**, 415, 1932.
[3]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **19**, 64, 1923.
[4]) l. c.
[5]) H. Beutler, Naturwissensch. **20**, 673, 1932.
[6]) Nach privater Mitteilung. Für die Erlaubnis der Bekanntgabe dieses Ergebnisses sei Herrn G. Wolfsohn auch hier bestens gedankt.

Soeben erschien eine Untersuchung von Ishida und Hiyama[1]) über den Starkeffekt des Hg I-Spektrums, in der die Übergänge von $9\,^1P_1$, $8\,^1P_1$ und $7\,^1P_1$ nach $6\,^1P_1$ zwecks einer Fixierung des fraglichen Terms $8\,^1P_1$ aufgesucht werden. Es wird gefunden, daß die Linie 5803,4 Å ($7\,^1P_1 \to 6\,^1P_1$) nach Rot, die Linie 3860,6 Å ($9\,^1P_1 \to 6\,^1P_1$) im elektrischen Feld nach Violett verschoben wird. Bei 4385,5 Å wird im elektrischen Feld eine Linie beobachtet, die eine Verschiebung nach Rot zeigt. Diese Linie wird dem normalen Term $8\,^1P_1$ zugeschrieben, der daraus (und aus seinen Kombinationen mit $7\,^3S_1$ und $7\,^1S_1$) zu 7316,5 cm^{-1} festgelegt wird. Dies bedeutet eine Bestätigung der Annahme von Shenstone und Russell.

Die Kombination des Terms 5368,2 Å, der bisher als $8\,^1P_1$ galt, zu $6\,^1P_1$ wird von Ishida und Hiyama nicht beobachtet; sie ist bei 4040,2 Å zu suchen, also dicht bei der sehr intensiven Hg I-Linie 4046,56 Å. Ihre Verschiebung im elektrischen Feld braucht nur gering zu sein, da zwischen der Rotverschiebung des niedrigeren und der Violettverschiebung des höheren Seriengliedes interpoliert werden kann. Eine Andeutung für eine solche diffuse Linie glauben wir auf den ausgezeichneten Aufnahmen, die der Publikation von Ishida und Hiyama beigefügt sind, innerhalb des Lichthofes der stark überstrahlten 4046 Å-Linie zu erkennen. Eine solche Linie ist im Starkeffekt auch früher schon (bei 4040,7 Å) beobachtet worden[2]). Der Schluß, daß der Term $8\,^1P_1$ bei 7316,5 cm^{-1} liege, scheint uns also nicht bewiesen zu sein.

Es hat nur einen beschränkten physikalischen Sinn, in einer so stark gestörten Serie mit einem überzähligen Term einen bestimmten als den „störenden" Term herauszugreifen. Denn die Störung selbst bedeutet eine starke Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Elektronenkonfigurationen und die Eigenfunktionen der Terme sind durch Linearkombinationen der „ungestörten" Konfigurationen darzustellen, damit die Eigenwerte eine Veränderung erleiden. Nur unter diesem Vorbehalt sei von den Intensitätsverhältnissen der Hauptserienlinien Gebrauch gemacht, um die Konfiguration der Terme festzulegen.

Man könnte daran denken, aus den Intensitäten von Linien, die von diesen Termen ausgehen, Aussagen über den Störungsterm zu gewinnen. In den Serien $7\,^1S_0 - m\,^1P_1$ und $7\,^3S_1 - m\,^1P_1$ ist es sehr schwierig, die Intensitäten der Linien zu vergleichen, da diese über ein breites Spektral-

[1]) J. Ishida u. S. Hiyama, Scient. Pap. Tokio **19**, 80, 1932.

[2]) H. Kayser u. H. Konen, Handb. d. Spektroskopie VII, 2, S. 685, Tabelle 5 (Leipzig, Hirzel, 1930).

gebiet streuen; es müßten dazu Messungen an den Reihen durchgeführt werden:

	$7p$		$8p$	$9p$
$7\,^1S_0$	13570,6 Å	7729,0 Å	6716,45 Å	6234,35 Å
$7\,^3S_1$	11183,8	6886,6	6072,63	5675,86

In diesem Bereich ist es kaum möglich, auf Platten Vergleiche zu unternehmen. Dagegen liegt die entsprechende Gruppe in der Hauptserie:

$$6\,^1S_0\text{: } 1402{,}7\text{ Å},\quad 1301{,}0\text{ Å},\quad 1268{,}8\text{ Å},\quad 1250{,}6\text{ Å}$$

in einem Gebiet, wo die Empfindlichkeit der Schumannplatten nahezu konstant sein dürfte.

Die *Versuche* wurden in einer Apparatur durchgeführt, deren Einzelheiten in einer folgenden Arbeit beschrieben werden. Die Aufnahmen erfolgten in einem 1 m-Vakuum-Gitterspektrographen (Dispersion 17,5 Å pro Millimeter) und zeigten das Gebiet 1450 bis 550 Å; zwei Vergleichsaufnahmen konnten auf eine Platte aufgenommen werden. Ein Entladungsrohr von 80 cm Länge und 3 cm Weite wurde mit Wechselstrom (50 Perioden) aus einem Transformator (etwa 150 Volt, 3 Amp. primär, etwa 3000 Volt sekundär) betrieben; fast immer wurden 0,05 mF Kapazität und eine Funkenstrecke von etwa 2 mm in den Sekundärkreis geschaltet. Das 1 m lange Glasrohr zwischen Entladung und Spektrograph enthält eine Erweiterung von 25 cm Länge, in der (durch Heizwicklung oder Kühlung mit festem CO_2) über Hg als Bodenkörper eine Hg-Dampfschicht von beliebigem Druck zwischen 10^{-6} und 10 mm erzeugt werden konnte. Der Hg-Dampf wirkt als absorbierende Schicht im Lichtwege. Die zwei angrenzenden Aufnahmen auf einer Platte wurden in der Regel bei heißem und bei kaltem Hg-Gefäß gemacht, so daß die Absorption der Hg I-Linien verfolgt werden konnte. Dadurch war es möglich, die Hg-Linien in Emission auch bei Überlagerung mit einem Viellinienspektrum, wie es z. B. H_2 in diesem Gebiet zeigt, sicher zu identifizieren. Als Lichtquellen dienten Entladungen in He, Ne, Ar, Kr, Xe und H_2. Häufig wurde diesen noch Hg-Dampf zugefügt. Die Vermessung der Platten erfolgte im Zeisskomparator gegen die Edelgaslinien, gegen Glieder der H-Lymanserie und gegen Hg^+-Linien.

Die Aufnahmen zeigen weitere Glieder zu den bisher beobachteten in den Hauptserien des Hg I-Spektrums. In der Literatur sind an Wellenlängen der $6\,^1S_0 - m\,^1P_1$-Serie neben einigen rohen Messungen der ersten

Glieder[1]) nur die Angaben zu finden, die im Paschen-Goetze als „berechnet" enthalten sind[2]). Diesen Berechnungen liegt die Auswertung der Serie $7\,^1S_1 - m\,^1P_1$ zugrunde, die im Sichtbaren liegt. Eine solche Bestimmung der $m\,^1P_1$-Terme (und entsprechend der $m\,^3P_1$-Terme) auf Grund von Aufnahmen am 6 m-Gitter[3]) ist viel genauer, als wir sie im Gebiet von 1300 Å am 1 m-Gitter durchführen können. Es ist also durch unsere Beobachtung nur eine Bestätigung der vorausgesagten Linien, keine genauere Wellenlängenmessung möglich. Von der Interkombinationsserie $6\,^1S_0 - m\,^3P_1$ sind bisher nur die beiden ersten Glieder bekannt. Die höheren Linien lassen sich leicht aus der Serie $7\,^3S_1 - m\,^3P_1$ und der Linie $6\,^1S_0 - 6\,^3P_1$ berechnen.

Aus den Aufnahmen mit verschiedenen Lichtquellen ergaben sich in Absorptions- und Emissionsversuchen die folgenden Linien (siehe Tab. 1).

Diese Zuordnung der einzelnen Linien wurde aus den unten beschriebenen Intensitätsveränderungen beim Wechsel der Entladungsbedingungen abgeleitet. Für die Interkombinationsserie bestehen keinerlei Zweifel, da die Termreihe $m\,^3P_1$— abgesehen von einer geringfügigen Störung — normal ist. Für die Singulettserie war eine Entscheidung zu treffen: ob

Tabelle 1. Beobachtete Hg I-Linien.

	$(5d)^{10}(6s)^2\,{}^1S_0 - (5d)^{10}\,6s\,mp\,m\,{}^1P_1$:							
Gefunden	1402,70 Å	1268,82 Å	1250,56 Å	1232,23 Å	1220,34 Å	1212,66 Å	1207,33 Å	1203,58 Å
Berechnet	1402,72 Å	1268,82 Å	1250,56 Å	1232,22 Å	1220,35 Å	1212,65 Å	1207,34 Å	1203,60 Å
m	7	8	9	10	11	12	13	14
	$(5d)^{10}(6s)^2\,{}^1S_0 - (5d)^{10}\,6s\,mp\,m\,{}^3P_1$:							
Gefunden	1435,53 Å	1307,78 Å	1259,22 Å	1235,83 Å	1222,36 Å	1213,90 Å	1208,21 Å	1204,22 Å
Berechnet	1435,50 Å	1307,76 Å	1259,24 Å	1235,84 Å	1222,38 Å	1213,90 Å	1208,22 Å	1204,24 Å
m	7	8	9	10	11	12	13	14

$(5d)^{10}(6s)^2\,{}^1S_0 - (5d)^9(6s)^2\,6p\,{}^1P_1$:

Gefunden . . . 1300,98 ± 0,02 Å Berechnet . . . 1301,00 Å

[1]) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **38**, 282, 1913; I. A. Caroll, Phil. Trans. (A) **225**, 357, 1926.

[2]) Vgl. z. B. Mac Innes-Boyce, Wave lengths of the extreme ultraviolet lines; Princeton, N.-J., 1930.

[3]) G. Wiedmann, Ann. d. Phys. (4) **38**, 1041, 1912.

für den Term $(5\,d)^{10}\,6\,s\,8\,p$ die hier genannte Linie 1269 Å einzusetzen ist, wie dies nach Paschen-Goetze bisher üblich war, oder ob dafür die Linie 1301 Å gewählt werden muß, was Shenstone und Russell auf Grund der Langerschen Näherungsformel behaupten. Unsere Versuche sprechen durchaus zugunsten der Zuordnung von Paschen-Goetze.

Einzelheiten der Intensitätsbeziehungen.

a) Emissionsversuche. Aus der Entladung in He + Hg wurde die Singulettserie in mäßiger Intensität gewonnen, die Linie 1301 Å trat nur ganz schwach auf, ebenso die niedrigsten Glieder der Interkombinationsserie.

Wird Ne + Hg in die Entladungsbahn gebracht, so ändert sich das Intensitätsverhältnis nur geringfügig zugunsten der 1301 Å-Linie. Wie oben erwähnt, fand G. Wolfsohn bei einer Glühkathodenentladung in Ne + Hg auch nur eine sehr schwache 1301 Å-Linie im Vergleich zur intensiven Hg-Singulettserie.

In der Ar + Hg-Entladung erscheinen die Hg-Serien schon etwas besser entwickelt, auch die Linie 1301 Å wird relativ etwas stärker.

Auffallend ist die Änderung bei Anwendung von Krypton als Träger der Entladung und wenig Hg als Beimengung. Dann tritt eine bedeutende Verstärkung der Linien von den höheren Termen des Singulett- und besonders des Triplettsystems auf, so daß beide Serien fast das Intensitätsverhältnis 2 : 1 erhalten. Die Linie 1301 Å wird so verstärkt, daß sie die benachbarten Singulettlinien an Intensität erreicht.

In Xe + Hg-Entladung ähnelt die Intensitätsbeziehung der 1301 Å-Linie zu den ersten Singulett- bzw. Triplettlinien jener in Kr; dagegen sind die höheren Glieder der Hg-Serien viel schwächer bzw. fehlen ganz.

Die Deutung dieser Verschiedenheiten erfolgt aus den Anregungsbedingungen. Die Gasdrucke betrugen etwa 4 mm Edelgas und etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg (bei Xe konnte nur 1 mm Druck gegeben werden, dafür wurden noch 3 mm He zugefügt). Es wurde stets eine schwach kondensierte Entladung betrieben, so daß hohe mittlere Elektronengeschwindigkeiten vorherrschten.

Die Edelgase zeigen das Bogenspektrum intensiv, ihre Funkenlinien sind nur schwach. Für die Anregung des Quecksilbers müssen direkte Elektronenstöße und Stöße zweiter Art seitens metastabiler Edelgasatome in Beachtung gezogen werden.

Die Ausbeute aus direkter Anregung ist (bei gleicher Stromstärke) in den verschiedenen Gasen angenähert gleich; die Ausbeute aus Stoßübertragung der Energie dagegen ist durch die Lage der metastabilen

Edelgasterme relativ zum Hg-Spektrum bestimmt und infolgedessen sehr variabel.

In He als Füllgas ist die direkte Anregung des Hg ganz überwiegend, da die Energie der metastabilen He-Atome etwa 10 Volt über der Ionisierungsspannung des Hg liegt und daher keine „Resonanz" für eine Energieübertragung durch Stoß besteht. Die schnellen Elektronen regen gemäß der Anregungsfunktion des Hg, die von Hanle[1]) und Schaffernicht[2]) untersucht wurde, mit Vorzug die Singuletterme an, die Tripletterme werden nur mit viel geringerer Wahrscheinlichkeit erzeugt. Damit stehen unsere Aufnahmen in Übereinstimmung. Da die Linie 1301 Å relativ schwach ist, nehmen wir den zugehörigen Term 7318 cm^{-1} aus der Serie heraus und schreiben ihm die Struktur $(5\,d^9)\,(6\,s)^2\,6\,p\,^1P_1$ zu. Damit ist der weitere Schluß verbunden, daß *durch Elektronenstoß die Anregung eines inneren Elektrons viel* (mehr als eine Zehnerpotenz) *schlechter erfolgt als die eines äußeren Valenzelektrons.* Eine solche Annahme steht in keinem Widerspruch zu bekannten Tatsachen. Insbesondere ist bei der Untersuchung der Energieverluste bei Elektronenstößen der Term 7318 cm^{-1} nicht durch ein „kritisches" Potential (berechnet 9,48 Volt) bemerkbar[3]). Obgleich die Absorptionsstärke der zugehörigen Linie 1301 Å ein Vielfaches jener der Linien 2537 und 1849 Å beträgt (siehe unten, Anm. S. 298), ist die Anregungswahrscheinlichkeit durch Elektronenstöße nur etwa 1% von jener der entsprechenden Terme $6\,^3P_1$ und $6\,^1P_1$ (4,86 bzw. 6,67 Volt).

Konträre Bedingungen sind in der Entladung Kr + Hg (bei gleicher elektrischer Belastung) verwirklicht: Die Anregung des Hg durch metastabile Kr-Atome gewinnt im Vergleich zum He ganz erhebliche Bedeutung, sie übertrifft vermutlich die Anregung aus Elektronenstoß. Dies beruht auf der energetischen Nachbarschaft der niedrigen Anregungsniveaus des Kr[4]) zu Termen im Hg-Termschema, wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist. In gleicher Höhe über dem Grundzustand liegen in beiden Atomen Terme, zwischen denen eine „Energieresonanz" besteht. Daraus folgt[5])

---

[1]) W. Hanle, Phys. ZS. **30**, 901, 1929.

[2]) W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930. Die optische Anregungsfunktion des Terms 7318 cm^{-1} ist nicht untersucht, da die ausgehenden Linien weit im Rot liegen; am Term 5368 cm^{-1} ist die Linie 6072,6 Å untersucht. Danach verhält sich dieser Term genau wie der höhere Term $(5\,d)^{10}\,6\,s\,9\,p$.

[3]) Castle W. Foard, Phys. Rev. **35**, 1187, 1930.

[4]) W. F. Meggers, T. L. de Bruin u. C. J. Humphreys, Bur. of Stand. Journ. Res. **3**, 129, 1929.

[5]) J. Franck, Naturwissensch. **14**, 211, 1926; H. Beutler u. B. Josephy, ZS. f. Phys. **53**, 747, 1929.

eine besonders gute Ausbeute für die Abgabe der Anregungsenergie aus Kr-Atomen an normale Hg-Atome.

Tabelle 2. Anregungsenergien der Hg-Terme im Vergleich zu Kr und Xe.

Kr	Hg $m\,^1P_1$		Hg $m\,^3P_1$		Xe
	54 069 cm^{-1}	(6)	69 662 cm^{-1}	(7)	$^3P_2$: 67 068 cm^{-1}
	71 293	(7)	76 467	(8)	$^3P_1$: 68 046
	76 864				$^3P_0$: 76 198
					($^1P_1$: 77 186)
	78 813	(8)	79 413	(9)	
$^3P_2$: 79 971 cm^{-1}	79 954	(9)	80 917	(10)	
$^3P_1$: 80 917	81 155	(10)	81 808	(11)	
	81 944	(11)	82 379	(12)	
	82 464	(12)	82 766	(13)	
$^3P_0$: 85 191	82 826	(13)	83 040	(14)	
($^1P_1$: 85 846)	83 084	(14)			

So erklärt sich die Intensität der hohen Serienglieder im Hg-Spektrum bei Kr-Entladung. Die relativ starke Anregung der Tripletterme $m\,^3P_1$ (intensive Interkombinationsserie) findet ihre Deutung in den Gesetzen bei Stößen zweiter Art: Beim Stoß eines ^3P-Kryptonatoms auf ein ^1S-Hg-Atom ist diesem Gesamtsystem die Triplettmultiplizität zuzuschreiben. Diese Multiplizität bleibt beim Stoß erhalten, wie Wigner[1]) quantenmechanisch abgeleitet hat. Nach dem Energieabtausch ist das Kr im $^1S_0$-Grundterm, das Hg wird also mit Vorzug zu einem $m\,^3P$-Term angeregt werden, weil nur so die Gesamtmultiplizität erhalten bleibt. Experimentell wurde dies Gesetz des „Elektronenaustauschs" früher belegt[2]). Die gute Entwicklung der Interkombinationsserie bis zu hohen Gliedern ist also verständlich. Dabei ist der Kr-Gasdruck hoch genug, um die besondere Bevorzugung der in bester Energieresonanz stehenden Hg-Terme durch „Rückwirkung" wieder auszugleichen.

Zur Deutung der starken Anregung des $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$-Terms (Linie 1301 Å) ist es nötig, auf die wellenmechanische Berechnung der Energieübertragung bei Stößen zurückzugreifen, die von Kallmann und London[3]) gegeben wurde. Danach ist die Übertragungswahrscheinlichkeit in erster Näherung abhängig von den Dipolmomenten, die mit den Übergängen in beiden Atomen verknüpft sind. Der Anregung der $m\,^1P_1$-Terme $(5\,d)^{10}\,6\,s\,mp$ des Hg aus dem Grundterm entsprechen „virtuelle" Dipol-

[1]) E. Wigner, Göttinger Nachr. 1927, S. 375.

[2]) H. Beutler u. W. Eisenschimmel, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 89, 1930; J. R. Bates, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 569, 1932.

[3]) H. Kallmann u. F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929.

momente, wofür die Intensitäten der Hauptserienlinien Belege bilden. Aber auch den Übergängen $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p$ sind starke Dipolmomente zuzuordnen, denn die entsprechenden Linien ($m = 7$ bis 14) werden in Hg-Dampf (und analog in Zn- und Cd-Dampf) stark absorbiert. Auch bei der Stoßübertragung der Energie muß dies Dipolmoment wirksam sein. Die Intensität der Linie 1301 Å in Kr schreiben wir dieser starken Anregung des $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$-Terms durch Stöße zweiter Art zu.

Zusammenfassend läßt sich sagen: *Durch Elektronenstoß wird ein inneres Elektron nur schlecht angeregt; durch Lichtabsorption gelingt diese Anregung leicht und ebenso durch Stöße zweiter Art*, weil dieser Energieübergang gemäß der optischen Übergangswahrscheinlichkeit erfolgt.

Daß in Xe + Hg-Entladung die nahezu gleiche relative Intensitätsverteilung im Hg-Spektrum (bei 1400 bis 1250 Å) gefunden wird wie in Kr, bestätigt diese Schlüsse; aus der Tabelle 2 ist die relative Termlage zu erkennen. Die höchsten Hg-Serienglieder erscheinen in Xe nicht, da die Gruppe der ^3P-Terme in Xe energetisch niedriger liegt als in Kr.

Bei Benutzung einer Entladung in H_2 (etwa 4 mm) + Hg (0,002 mm) sind die Hg-Emissionslinien infolge ihrer Absorbierbarkeit in Hg-Dampf leicht unter den vielen H_2-Linien (aus den Lyman- und den Wernerbanden) herauszufinden. Die Intensitätsverteilung im Hg-Spektrum zeigt die Singulettserie gut entwickelt und die Linie 1301 Å intensiv, die Interkombinationsserie schwächer. Die Anregungsbedingungen durch Stoß zweiter Art sind: In dem wirksamen Energiebereich liegen viele Singulett- und auch Tripletterme des Wasserstoffs. Diese Tripletterme sind aber nicht, wie in Kr und Xe, durch eine besonders große Lebensdauer bevorzugt, da sie unter Emission des bekannten H_2-Kontinuums zu $1\,^3\Sigma_u^+$ übergehen (Zerfall des Moleküls). Beim Übergang angeregter Singuletterme des H_2-Moleküls zum Grundzustand $1\,^1\Sigma_g^+$ ist ein erhebliches Dipolmoment wirksam — die Ausstrahlung der Tripletterme zu diesem Grundterm ist ganz zu vernachlässigen. Die hohen Singuletterme des H_2 sind also gegenüber den Triplettermen für eine Energieübertragung durch Stoß bevorzugt. Dazu kommt noch die höhere Wahrscheinlichkeit des Singulettübergangs im Hg (im Vergleich zu der schwächeren Interkombination). Nach der Kallmann-Londonschen Theorie ist auf Grund dieser Einzelheiten eine erhöhte Stoßanregung des $m\,^1P_1$-Systems des Hg gegenüber $m\,^3P_1$ zu erwarten. Der Befund erklärt sich also zwanglos. Die Anregung des Terms $(5\,d)^9\,(6\,s)\,6\,p\,^1P_1$ erfolgt ebenfalls leicht durch Stöße von angeregten Wasserstoffmolekülen gemäß der Intensität des optischen Übergangs (bei 1301 Å).

In der Entladung von Ne oder Ar (mit Zusatz von Hg) ist die Linie 1301 Å relativ zur Singulettserie gegenüber He etwas verstärkt — wenn auch viel weniger als in Kr. Dies ist vermutlich der Tatsache zuzuschreiben, daß die metastabilen Terme von Ne und Ar in den Bereich von höheren Termen der Gruppe $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p$ [oder $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,d$] fallen. Diese können dann durch Stöße zweiter Art erreicht werden und durch Kaskadensprünge den tiefsten Term $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,{}^1P_1$ zurückbilden, der schließlich die Linie 1301 Å emittiert.

b) Absorptionsversuche. Es war geplant, die Absorption der Hg-Hauptserie in bezug auf den Intensitätsverlauf zu untersuchen. Für die höheren Linien der Serie ist ein monotoner Abfall der Intensitäten (analog zu dem bekannten Verlauf in Na und Li) mit steigender Gliednummer zu erwarten. Beim dritten Glied dieser Serie zu ${}^1P_1$ liegt der Term $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,{}^1P_1$ als tiefster Term einer neuen Serie, deren höhere Terme $(5\,d)^9\,6\,s^2\,m\,p\,{}^1P_1\,(m > 6)$ und auch $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p\,{}^3P_1$ sehr intensiv absorbieren. Vermutlich hat der tiefste Term eine noch stärkere Absorption und hebt sich deshalb aus den höheren Gliedern der Hauptserie, zwischen denen er liegt, durch seine Intensität heraus[1]).

Es gelang aber nicht, in der zur Verfügung stehenden Apparatur ein hinreichend gleichförmiges Emissionskontinuum zu erzeugen, auf dem als Untergrund die Intensität der Absorptionslinien im Bereich 1400 bis 1200 Å einigermaßen quantitativ abgeschätzt werden könnte. Nur schmale kontinuierliche Bezirke mit steilen Maximis konnten aus der Verbreiterung der H-Lymanlinie 1215 Å und der Kr-Linien 1235,9 und 1164,8 Å erhalten werden, indem in den Gasen bei etwa 15 mm Druck kondensierte Entladungen betrieben wurden. Diese Kontinua und entsprechende andere Edelgase (zum Teil mit Fluktuationsbandensystemen) werden später beschrieben werden. In Xe-Entladung gelang die Verbreiterung der 1295,8 Å-Linie nur in geringem Maße, da der Xe-Druck nur bis 1 mm gesteigert werden konnte.

Bei Kr (ohne Hg) von 20 mm Druck als Lichtquelle wurde in Hg-Dampf von 10 mm Druck die Absorption der Hg-Linien im Bereich 1268 bis 1222 Å,

---

[1]) Eine Bestätigung dieser Vorstellung ist in dem Ergebnis zu erblicken, das eine Untersuchung des Verlaufs der Dispersion in Hg-Dampf von G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **83**, 234, 1933, lieferte. Im Bereich 7000 bis 1900 Å läßt sich die Refraktion des Hg-Dampfes nur dann durch eine Dispersionsformel darstellen, wenn außer den Absorptionsstellen 2537 und 1849 Å vor der Seriengrenze 1188 Å noch eine weitere Absorption bei etwa 1350 Å angenommen wird, der ein f-Wert von minimal 1,3 bis 1,6 zuzuordnen ist. Diese Absorptionsintensität ist also die stärkste, die bisher für eine Hg-Linie gefunden wurde; für die Lage bei 1301 Å würde der f-Wert sogar auf etwa 2,5 ansteigen.

soweit das Kontinuum reichte, bemerkbar; die Interkombinationslinien sind beträchtlich (etwa 1 Zehnerpotenz) schwächer als die Singulettlinien. Die 1301 Å-Linie liegt außerhalb der verfügbaren Kontinua, konnte deshalb nicht untersucht werden. Für die Linie 1268 Å läßt sich — trotz ihrer sehr ungünstigen Lage am Rande des Kontinuums — sagen, daß sie nicht abnorm stark in Absorption erscheint, was für ihre Deutung als Übergang zum $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,8\,p\,^1P_1$-Term spricht.

Aus der Absorbierbarkeit der Hg-Emissionslinien in der Hg-Dampfschicht können keine Schlüsse gezogen werden. Bei verschiedenen Anregungsbedingungen — Elektronenstoß bzw. Stoß zweiter Art — sind die Linienbreiten in der Emission so verschieden, daß die Absorbierbarkeit in Hg-Dampf ebenso ein Maß für die Linienbreite als auch ein Maß für den Absorptionskoeffizienten ist. Die 1301 Å-Linie sollte besonders gut absorbiert werden können, weil die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit überragend groß ist. Andererseits entsteht ihr oberer Term vornehmlich aus Stößen zweiter Art, die eine hohe kinetische Energie bewirken. Wegen der daraus folgenden Dopplerbreite der Emissionslinie sinkt ihre Absorbierbarkeit beträchtlich. Infolge dieser Kompensation ist in den Versuchen für alle Singulett-Hg-Linien eine ungefähr gleiche Absorption vorhanden.

Die Verfolgung der Dispersion des Hg-Dampfes über 1600 Å hinaus nach kurzen Wellen zu würde für die Frage nach der Lage des Störungsterms eine entscheidende Bedeutung haben.

c) Diskussion. Die Intensitätsverteilung der Hg-Hauptserien unter verschiedenen Anregungsbedingungen spricht also durchaus dafür, dem Term 7318 cm^{-1} eine Sonderstellung in der $m\,^1P_1$-Serie zuzuordnen. Daß die Deutung des überzähligen Terms als $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ richtig ist, die Shenstone vorgeschlagen hat, geht aus den anderen Gliedern der Serie $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mp$ ($m\,^1P_1$ und $m\,^3P_1$) hervor, die in einer späteren Arbeit behandelt werden. Die Verfolgung dieser Serien zum tiefsten Gliede gibt ebenfalls ein geringes Gewicht zugunsten des Terms 7318 cm^{-1} (an Stelle 5368 cm^{-1}, den Shenstone und Russell vorschlagen).

Für die Zuordnung von Shenstone und Russell spricht also lediglich die gute Einordnung der Gesamtserie $m\,^1P_1$ in die Langersche Formel. Die Anwendung dieser Gleichung hat allerdings für die Reihe $m\,^3P_2$ ein sonderbares Ergebnis gehabt: In dieser Reihe ist ebenfalls ein überzähliger Term $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,^3P_2$ vorhanden, er ist entweder das alte Serienglied 12974 cm^{-1} oder ein neues 15295 cm^{-1}. Der Einsatz des einen oder anderen als Störungsterm in die Langersche Formel ergibt in beiden Fällen gleich

gute rechnerische Übereinstimmung[1]), so daß dort eine Entscheidung nicht möglich ist.

In der betrachteten $m\,{}^1P_1$-Serie ist die Reihe der Terme und der effektiven Quantenzahlen:

$6p$	$7p$			$9p$	$10p$	$11p$	$12p$	$13p$	$14p$
30112,5	12886,1	7317,5	5368,2	4217,2	3026,9	2237,6	1717,2	1355,1	1097,5
1,9090	2,9182	3,8725	4,5213	5,1011	6,0211	7,0029	7,9986	8,9989	9,9999

Der Langerschen Formel

$$\nu_n = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{\left((n + \mu + a \cdot \nu_n + \dfrac{\beta}{\nu_n - \nu_0}\right)^2}, \quad \left.\begin{matrix}\mu\\ \alpha\\ \beta\end{matrix}\right\} \text{empir. Konstanten}$$

genügt diese Termreihe mit $\nu_0 = 5368\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $8\,p = 7318\,\mathrm{cm^{-1}}$, wie Shenstone und Russell zeigen. Mit $7318\,\mathrm{cm^{-1}}$ als Störungsterm und 5368,2 als $8\,p$ ist dagegen die Formel nicht imstande, die Termreihe darzustellen. Man sieht dies Ergebnis einer Rechnung auch aus der Überlegung: Die Formel enthält ein Zusatzglied zur Rydbergformel $\beta/(\nu_n - \nu_0)$ im Nenner, das sich nahezu symmetrisch zur Störungsstelle in einer Abstoßung (Zahlenwert β negativ) der übrigen Terme von ν_0 auswirkt. Der Term $7318\,\mathrm{cm^{-1}}$ als ν_0 würde auf den höheren $5368{,}2\,\mathrm{cm^{-1}}$ stark abstoßend wirken, sein n^*-Wert ist um etwa 0,52 erhöht, dagegen auf den niedrigeren nur sehr schwach abstoßend, der n^*-Wert ist nur um 0,08 erniedrigt. Auch aus der Figur ist dieses Ergebnis zu ersehen.

Die Verlagerung der Terme beruht auf einer Interferenz der ungestörten Eigenfunktionen; damit erhalten die Terme der einen Reihe Eigenschaften der anderen. Shenstone und Russell folgern, daß deshalb auch in den Kombinationsbedingungen der beiden Termserien im Störungsbereich eine Vermischung der Eigenschaften stattfindet.

Die oben beschriebenen Experimente scheinen dagegen zu ergeben, daß die Verschiedenheit der Anregungsbedingungen für Elektronenstoß und Stöße zweiter Art im wesentlichen erhalten bleibt. Wenn die Deutung richtig ist, so gibt es außer den zahlreichen Störungen, die Shenstone und Russell durch die Langersche Näherungsformel gedeutet haben, auch solche, für die sie nicht ausreicht. Dies ist auch nicht verwunderlich,

[1]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, l. c. S. 426.

weil die (oben angegebene) Näherungsformel eine starke Vereinfachung der von Langer gegebenen allgemeinen Formel

$$\nu_n = \frac{R}{\left(n + \sum \frac{p_{i\,n}}{\nu_n - \nu_i}\right)^2}$$

darstellt, welche die Wechselwirkungen mehrerer Terme berücksichtigt.

Auffallend in der Langerschen Näherungsformel ist die Annahme, daß der Störungsterm ν_0 selbst keine Verschiebung erleidet; denn als Störungsmittelpunkt ist seine endgültige Lage ν_0 verwendet. Diesem Term wird also eine völlige „Steifigkeit" zugeschrieben. Wenn er ungefähr in der Mitte zwischen zwei Termen der Serie liegt, die er stört, ist dies plausibel, da er etwa gleichen Einflüssen entgegengesetzter Richtung unterworfen ist; seltsam ist es dagegen für eine Lage dicht bei einem Term der Serie vor Berücksichtigung der Störung.

In unserer $m\,^1P_1$-Serie liegt ein solcher Fall vor. Rein empirisch betrachtet würde man nach obigen Intensitätsbeziehungen die Serie folgendermaßen darstellen:

	6 p	7 p	ν_0	8 p	9 p	10 p	11 p	12 p
n^* (gefunden)	1,909	2,918	(3,872)	4,521	5,101	6,021	7,003	7,999
n_0^* (geschätzt)	1,92	2,95	(3,96)	3,97	4,98	5,99	6,99	8,00
$n^* - n_0^*$	− 0,01	− 0,03	(− 0,09)	+ 0 55	+ 0,12	+ 0,03	+ 0,01	

In der zweiten Zeile sind die effektiven Quantenzahlen n^* der gefundenen Terme angegeben. In der dritten sind hypothetische n_0^*-Werte einer ungestörten $m\,^1P_1$-Serie verzeichnet, wie sie aus einer Rydbergfolge zu erwarten sind. Für den Störungsterm ist die Lage $n_0^* = 3{,}96$ angenommen worden, er erleidet also infolge des Nachbarterms 8 p (ungestört $n_0^* = 3{,}97$) auch eine Verschiebung zu $n^* = 3{,}872$. In der letzten Zeile sind die Verschiebungen $n^* - n_0^*$ aufgeführt: Für 8 p ist sie 0,55. In der Fig. 1 ist diese Deutung im Vergleich zu jener von Shenstone und Russell dargestellt.

Eine sehr hohe „Steifigkeit" des Störungsterms im Vergleich zu 8 p aus $^1P_1\,(5\,d)^{10}\,6\,s\,m\,p$ ist vielleicht daraus erklärlich, daß dieser Term nur aus Anregung eines der beiden 6 s-Elektronen des $^1S_0$-Hg entstehen kann, der Störungsterm $^1P_1\,(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ hingegen aus der Anregung eines der zehn (5 d)-Elektronen. Ferner ist vielleicht das höhere Dipolmoment zu diesem Term [im Vergleich zu $(5\,d)^{10}\,6\,s\,8\,p$] auch für die Steifigkeit maßgebend. Aber eine geringe Verschiebung ist wohl doch im Gegensatz zur Formel von Langer anzunehmen.

Leider sind im allgemeinen die Serien noch nicht genau bekannt, denen der Störungsterm ν_0 angehört, aus denen also seine ungestörte Lage ν_0^0 berechenbar wäre. Solange die Ableitung der Formel von Langer noch nicht

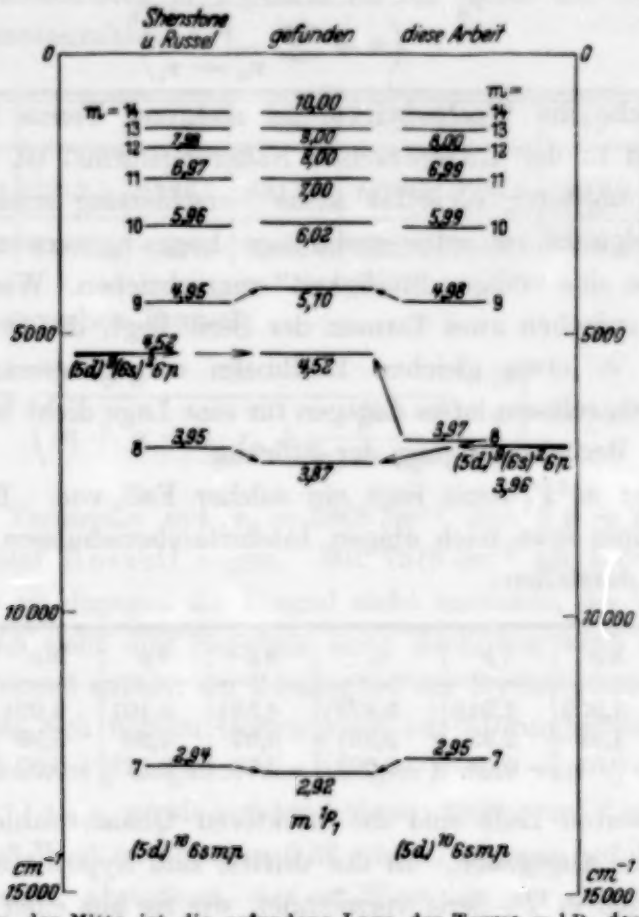


Fig. 1. In der Mitte ist die gefundene Lage der Terme $m\ ^1P_1$ des Hg I dargestellt, zu beiden Seiten je ein Deutungsversuch dafür aus einer ungestörten Serie $(5d)^{10}\ 6s\ mp$ und einem Störungsterm $(5d)^9\ (6s)^2\ 6p$: links die Annahme von Shenstone und Russell mit dem Störungsterm $\nu_0 = 5368\ \mathrm{cm}^{-1}$, rechts die hier vertretene mit $\nu_0 = 7318\ \mathrm{cm}^{-1}$ ($\nu_0^0 = 7180$).

bekanntgegeben ist, sei — trotz ihrer Bewährung in vielen Fällen — die Vermutung gestattet, daß in manchen Serien eine andere Formel wirksam ist. Man könnte daran denken, daß zu der Rydbergformel

$$\nu_n = \frac{R}{(n + \mu + \alpha \cdot \nu_n)^2}$$

ein Zusatzglied hinzukommt, das nicht die endgültigen ν_n-Werte und das endgültige ν_0 des Störungsterms berücksichtigt, sondern die ursprünglichen, ungestörten Beträge ν_n^0 und ν_0^0. Es würde dann sein:

$$\nu_n = \frac{R}{\left(n + \mu + \alpha \cdot \nu_n + \dfrac{\gamma}{\nu_n^0 - \nu_0^0}\right)^2}.$$

Eine solche Formel enthält mehr Variable als die von Langer; für geringe Störungen, wenn die Termverschiebungen $\nu_n^0 - \nu_n$ und auch die Verlagerung des Störungsterms $\nu_0^0 - \nu_0$ gering sind, geht sie in jene von Langer über:

$$\nu_n = \frac{R}{\left(n + \mu + \alpha \cdot \nu_n + \frac{\beta}{\nu_n - \nu_0}\right)^2}.$$

Für die Hg-$m\,^1P_1$-Serie wird die Lage der Störungsstelle $\nu_0^0 \sim 7180\ \mathrm{cm^{-1}}$ (der Störungsterm läuft nach $7318\ \mathrm{cm^{-1}}$); die ungestörte Lage von $8\,p$ ergibt sich zu $\sim 6960\ \mathrm{cm^{-1}}$; die Verschiebung erfolgt bis $5368\ \mathrm{cm^{-1}}$. Eine so große Verlagerung (um 0,55 in der effektiven Quantenzahl) müßte zur Folge haben, daß auch dieser Term den höheren bei $4217\ \mathrm{cm^{-1}}$ seinerseits stört, zusätzlich zum überzähligen Term $7180\ \mathrm{cm^{-1}}$.

Eine solche Vorstellung enthält aber bereits so viele Variable, daß eine gute Darstellung der Termserien keine Besonderheit bedeutet, da ja schon die Langersche einfachere Formel für die meisten Fälle gut ausreicht. Vielleicht gelingt es aber, durch theoretische Ableitung die neue Formel zu sichern.

In der Termreihe $m\,^3P_1$ des Hg besteht auch eine schwache Störung, deren Ursache Shenstone und Russell in einem hypothetischen Term bei $7273\ \mathrm{cm^{-1}}$ (oder auch in $5368\ \mathrm{cm^{-1}}$) erblicken. In diesem Bereich ist kein neuer Term des Hg mit $J = 1$ mehr möglich, wie aus der später beschriebenen Analyse der $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p$-Terme hervorgeht; $(5d)^9(6s)^2 6p\,^3P_1$ liegt bereits oberhalb der Seriengrenze des Hg I. Für die schwache Störung in der $m\,^3P_1$-Serie kann auch der Term $7318\ \mathrm{cm^{-1}}$ (oder $\sim 7180\ \mathrm{cm^{-1}}$ vor seiner Störung, also der Störungsmittelpunkt) als $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,^1P_1$ sehr gut zur Erklärung dienen. Bei diesem Term ist die Kopplung schon weit von (LS)-Kopplung entfernt, was durch das Auftreten der Kombination $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,^3D_1 - (5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,^1S_0$ in Absorption bewiesen wird. Dieser Term hat also schon schwach die Tripletteigenschaften und kann deshalb die $m\,^3P_1$-Serie stören. Diese schwache Störung läßt sich mit großer Genauigkeit nach der Langerschen Formel darstellen. So ist also ein und derselbe Term (unter geringer Abänderung des Vorschlags von Shenstone und Russell) für die starke Störung in der in $^1P_1$-Reihe und für die schwache in der $m\,^3P_1$-Reihe verantwortlich.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit bestens gedankt. Der Linde-Gesellschaft danke ich für die freundliche Überlassung der benutzten Edelgase.

Die sogenannte zweite positive Gruppe des Stickstoffspektrums.

Von **D. Coster, F. Brons** und **A. van der Ziel** in Groningen.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1933.)

§ 1. Es werden neue Messungen der Rotationsstruktur der Banden $0 \to 0$, $1 \to 0$, $2 \to 3$, $3 \to 3$, $4 \to 2$ und $4 \to 4$ gebracht. § 2. Diese Banden sind ${}^3\Pi \to {}^3\Pi$-Übergänge; in beiden Zuständen für kleine J-Werte näher zum Fall *a*, für große J-Werte näher zum Fall *b*. Es werden die Rotationskonstanten des $\Pi_1 \to \Pi_1$-Überganges und eine Nullinienformel berechnet. § 3. Es wird auf eine eigentümliche Intensitätsverteilung in der Bandenfolge $\Delta v = 0$ hingewiesen; diese läßt sich quantenmechanisch verstehen. § 4. In den Banden $v' = 4$ tritt Prädissoziation auf. Dies ermöglicht, die Atomterme, in welche die verschiedenen Molekülzustände dissoziieren, anzugeben und die Dissoziationsenergien zu bestimmen. § 5. Es wird über Störungen eines neuen Typus berichtet; die Linien sind in der Regel nicht verschoben, sondern mehr oder weniger stark geschwächt. Es wird versucht, einen Teil dieser Störungen qualitativ einigermaßen zu deuten. § 6. Es wird der Isotopieeffekt gemessen. Wenn man die Masse des normalen Stickstoffatoms als 14 annimmt, so hat das Isotop ein Atomgewicht, welches ganz nahe bei 15 liegt.

§ 1. Die zweite positive Gruppe des N_2 ist in einem früheren Stadium der Bandenspektroskopie von einigen Verfassern eingehend untersucht worden[1]). Die starke Entwicklung der Theorie, die seitdem stattgefunden hat, läßt es nichtsdestoweniger der Mühe wert erscheinen, sich noch einmal mit diesem Spektrum zu befassen. Wir haben deshalb das Spektrum in der zweiten und vierten Ordnung des großen Gitters im Wellenlängenbereich 3600 bis 2900 Å aufgenommen. Es wurde eine Entladungsröhre von der üblichen ⊓-Form benutzt, die mit 50periodigem Wechselstrom von ungefähr 0,4 Amp. betrieben wurde. Die Spannung an der Röhre war etwa 800 Volt. Hauptsache war dabei, das negative Stickstoffspektrum so viel wie möglich zu unterdrücken; dies geschah, indem die Spannung ziemlich niedrig und der Stickstoffdruck ziemlich hoch gewählt wurde. Eine kondensierte Entladung hingegen läßt das negative Stickstoffspektrum stark hervortreten. Es wurde käuflicher Stickstoff benutzt, der fortwährend durch die

---

[1]) E. Hulthén u. G. Johansson, Ark. f. mat. och fysik **18**, 1924; ZS. f. Phys. **26**, 308, 1924; P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924; **30**, 187, 1924; R. Mecke u. P. Lindau, Phys. ZS. **25**, 277, 1924.

Röhre strömte und abgepumpt wurde. In der vierten Ordnung macht sich die dritte Ordnung von 4800 bis 3900 Å, wo sehr starke Stickstoffbanden liegen, sehr störend bemerkbar. Mit einer Quarzküvette mit Bromdampf konnte dies Gebiet völlig ausfiltriert werden, ohne daß der uns interessierende Wellenlängenbereich merklich geschwächt wurde. Die Banden bilden $^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$-Übergänge, von denen von uns wie von den früheren Untersuchern nur 3 P- und 3 R-Zweige festgestellt werden konnten. Die Q-Zweige, die nach der Theorie nur in der unmittelbaren Nähe der Nullinie eine merkliche Intensität haben können, sind wegen der großen Anhäufung von Linien in der Umgebung der Kante nicht einwandfrei zu identifizieren. In der Tabelle 1 sind die Frequenzen der Banden $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 4$ zusammengestellt. Von Hulthén und Johansson wurden die Banden $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, von Lindau neben den letzten vier auch noch $0 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 4$ und $2 \rightarrow 5$ aufgelöst. Die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Autoren ist im allgemeinen sehr befriedigend; in der Umgebung der Nullinien aber haben wir geglaubt, uns einige Abweichungen erlauben zu müssen; auch die Störungen (siehe § 5) haben wir teilweise etwas anders aufgefaßt.

§ 2. In der Tabelle 2 sind die Kombinationsdifferenzen des Anfangszustandes, in der Tabelle 3 diejenigen des Endzustandes zusammengestellt. Aus Naudés Arbeit[1]) über die erste positive Gruppe geht schon hervor, daß unser Π-Endzustand für kleine J-Werte nahezu Hunds Koppelungsfall a verwirklicht. Es gibt dann 3 Π-Zustände: Π_2, Π_1 und Π_0 mit bzw. $\Omega = 2{,}1$ und 0. Ω ist die Resultante des Elektronenbahnmomentes Λ ($= 1$ für Π-Zustände) und des Elektronenspins (welcher hier ebenfalls $= 1$); beide in der Richtung der Kernverbindungslinie. Die drei Π-Zustände bilden hier ein regelrechtes Triplett[2]), d. h. die Π-Zustände mit höherem Ω liegen höher als diejenigen mit niedrigerem Ω und gleich großem J. Für größere J-Werte ist man, wie wir zeigen werden, näher zu Hunds Koppelungsfall b. Bei dem adiabatischen Übergang von a nach b ändert die Totalquantenzahl J sich natürlich nicht, Ω verliert seine Bedeutung (Λ nicht!) und es entsteht eine neue Quantenzahl K (totales Impulsmoment, abgesehen vom Elektronenspin), die bei regelrechten Tripletten, wie wir es hier haben, nach van Vleck[3]) die folgenden Werte hat: für Π_2: $K = J + 1$, für Π_1: $K = J$ und für Π_0: $K = J - 1$. Wenn der Koppelungsfall a

[1]) S. M. Naudé, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 114, 1932.
[2]) S. M. Naudé, l. c.
[3]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929.

nicht mehr gilt, verlieren die Ziffern bei den Symbolen Π_2, Π_1 und Π_0 ihre ursprüngliche Bedeutung; wir werden sie aber trotzdem beibehalten, um die drei Arten Energieniveaus, welche sich an die drei verschiedenen Niveaus des Falles *a* anschließen, zu charakterisieren. Im Fall *b* bilden drei Zustände Π_2, Π_1 und Π_0 mit demselben K und den J-Werten $K-1$, K und $K+1$ ein enges Triplett; eng, weil die verschiedene Elektronenspineinstellung relativ zu K nur einen ganz geringen Energieunterschied verursacht. Wir werden ein solches Triplett ein Fall *b*-Triplett nennen und das früher genannte Triplett im Koppelungsfall *a*, wo die J-Werte dieselben sind und die Ω-Werte 2, 1 und 0 betragen, ein Fall *a*-Triplett. Die letzteren, die für kleine J-Werte tatsächlich existieren, sind als solche in den Bandenlinien nicht ohne weiteres zu erkennen. Für größere J-Werte hingegen sehen wir, daß die Bandenlinien Triplette bilden, die den Banden ihr typisches Aussehen verleihen. Dies sind nahezu Fall *b*-Triplette; sie werden mit größeren J-Werten immer enger, d. h. die Energiezustände nähern sich immer mehr dem Fall *b*. Nun bedeuten zwar die Linientriplette *Differenzen* der Energietriplette vom Anfangs- und Endzustand, aber wie aus Naudés[1]) Messungen hervorgeht, gilt für jeden dieser letzteren für sich dasselbe. Die Banden der ersten positiven Gruppe sind $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$-Übergänge ($B \rightarrow A$ in Fig. 6), deren Anfangszustand mit unserem Endzustand identisch ist. Aus Naudés Messungen läßt sich für $v = 6$ und $v = 5$ die Aufspaltung des Fall *b*-Tripletts berechnen. Es zeigt sich, daß diese für $v = 6$ und $v = 5$ nahezu dieselbe ist, so daß wir annehmen können, daß für unseren Endzustand die Triplettaufspaltung nicht merklich von v abhängt. Wir können dann aus unseren Bandenlinien die Triplettaufspaltung im Anfangszustand berechnen[2]). Diese letzte nimmt mit größerem v schon deutlich ab. In der Fig. 1 sind die Triplette in ihrer Abhängigkeit von der Quantenzahl K dargestellt. Leider lassen Naudés Messungen nicht zu, die Triplette für höhere K-Werte als etwa 20 zu berechnen. Für $K = 20$ beträgt die totale Triplettaufspaltung im Anfangszustand etwa 20 cm^{-1}, im Endzustand etwa 25 cm^{-1}, während die Rotationsenergie etwa 750 bzw. 670 cm^{-1} beträgt. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß wir uns dem Fall *b* schon stark nähern, obwohl, wie aus der Fig. 1 ersichtlich, wir ihn noch nicht erreicht haben. In der

[1]) S. M. Naudé, l. c.

[2]) Es herrscht für die Π_2-Zustände mit J kleiner als 8 eine kleine Unstimmigkeit zwischen Naudés Werten für die $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$-Übergänge und Hulthéns, Lindaus und unseren Messungen in den $^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$-Übergängen. Diese Unstimmigkeit beträgt niemals mehr als 2 cm^{-1} und hat gar keinen Einfluß auf die hier gezogenen Schlüsse.

Fig. 2 geben wir die in derselben Weise berechneten Fall *a*-Triplette. Auch hier hängt die Triplettaufspaltung im Anfangszustand *wohl*, aber im Endzustand nahezu *nicht* von v ab. Weiter sehen wir, daß diese Triplettaufspaltung mit zunehmendem J zunimmt, wie wir dies auch erwarten konnten.

Was die Auswahlregel betrifft: im Fall *a* gilt $\Delta\Sigma = 0$, es kommen also nur $\Pi_2 \to \Pi_2$-, $\Pi_1 \to \Pi_1$- und $\Pi_0 \to \Pi_0$-Übergänge vor und zwar in

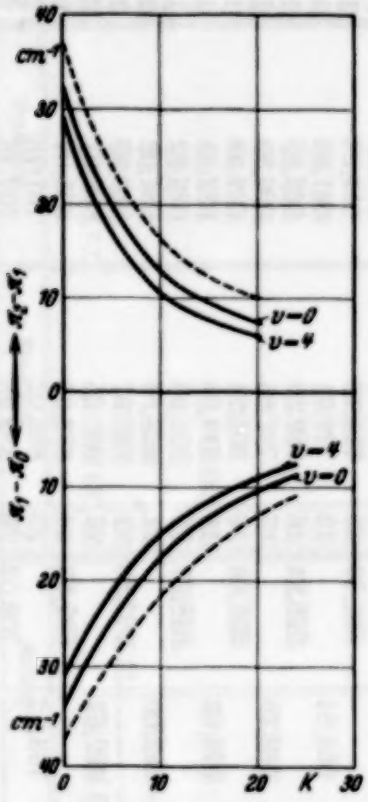


Fig. 1. Fall *b*-Triplette.
Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf den Anfangszustand, die gestrichelten auf den Endzustand.

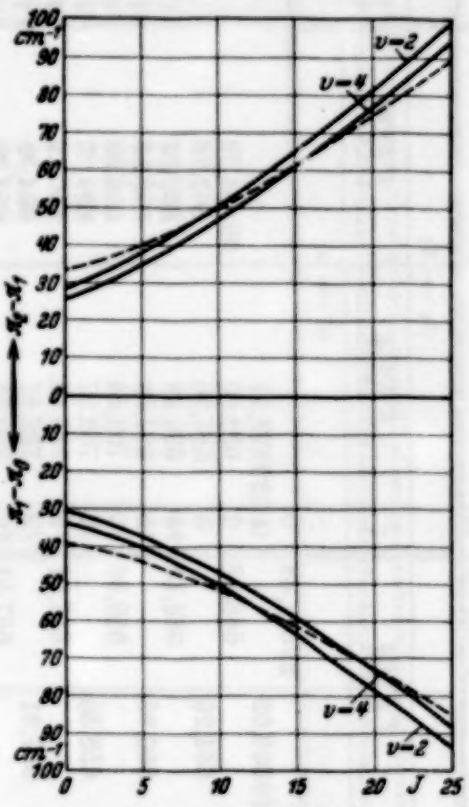


Fig. 2. Fall *a*-Triplette.
Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf den Anfangszustand, die gestrichelten auf den Endzustand.

jeder Teilbande ein starker *P*-, ein starker *R*-Zweig und außerdem ein *Q*-Zweig, welcher mit zunehmendem J rasch schwächer wird. Wie schon oben bemerkt wurde, war es nicht möglich, bei unseren Banden einen *Q*-Zweig festzustellen. Im Fall *b* sollen mehr Übergänge auftreten können. Da hier die Übergänge, wo J und K sich nicht im selben Sinne ändern, mit zunehmendem J schnell an Intensität zurückbleiben und bei unseren Banden der Fall *b* erst bei ziemlich hohen J-Werten annäherungsweise erfüllt ist, braucht es uns nicht wunderzunehmen, daß wir keine weiteren Übergänge feststellen konnten.

Tabelle 1. $0 \rightarrow 0$-Bande.

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$				$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig	P-Zweig		J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
0	29678,15	29677,87							
1		681,53	29671,64	0					
2	685,35		29669,02	1	29678,67		0		
3	689,64	689,44	666,38	2	682,60	29664,79	1		
4	694,27	693,97	664,26	3	687,30	662,28	2	29681,02	
5	699,10	698,86	662,44	4	692,33	660,02	3	686,31	29658,43
6	704,37	704,10	660,95	5	697,83	658,43	4	692,17	656,39
7	709,97	709,73	659,58	6	703,54	656,88	5	698,32	654,67
8	715,90	715,63	658,80	7	709,97	655,92	6	704,86	653,56
9	722,25	721,98	657,91	8	716,44	655,12	7	711,73	652,74
10	728,98	728,53	657,91	9	723,57	654,95	8	718,95	652,36
11	736,06	735,76	657,51	10	730,75	654,95	9	726,54	652,36
12	743,55	743,29	658,43	11	738,60	655,59	10	734,51	652,96
13	751,54	751,12	659,22	12	746,63	656,39	11	742,82	653,91
14	759,67	759,35	660,95	13	755,32	657,71	12	751,54	655,12
15	768,26	767,91	661,73	14	764,10	659,22	13	760,56	656,88
16	777,18		663,84	15	773,31	661,24	14	769,90	658,80
17		786,42	665,94	16	782,88	663,58	15	779,70	661,24
18	796,53	796,26	668,70	17	792,93	666,38	16	789,73	663,90
19		806,46	671,64	18	803,21	669,48	17	800,26	667,05
20	817,19		675,23	19	814,03	672,95	18	811,06	670,50
21		827,91	678,67	20	825,03	676,82	19	822,25	674,50
22	839,38		683,00	21	836,53	681,02	20	833,76	678,88
23		850,93	687,56	22	848,37	685,63	21	845,72	683,53
24	863,16		692,64	23	860,65	690,57	22	857,93	688,47
25		875,38	697,53	24	873,09	695,97	23	870,62	693,97
26	888,32		703,32	25	886,02	701,75	24	883,58	699,70
27		901,43	709,52	26	899,28	707,73	25	896,94	705,81
28	915,12			27	913,02	714,32	26	910,63	712,38
29		928,86	722,67	28	926,93	721,16	27	924,71	718,95

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$				$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
30	29943,39		29729,96	29	29941,35	29728,53	28	29939,21	29726,54
31		29957,91	29737,48	30	956,20	736,06	29	953,99	734,39
32	973,10		745,57	31	971,43	744,04	30	969,08	742,18
33		988,40	753,64	32	986,75	752,42	31	984,72	750,49
34	30004,33		762,69	33	30002,71	761,05	32	30000,58	759,35
35		30020,35	771,44	34	19,00	770,46	33	16,84	
36	37,08		781,00	35	35,54	779,70	34	33,53	778,27
37		53,80	790,79	36	52,39	789,73	35	50,48	787,97
38	71,22			37	69,62	800,26	36	67,83	798,24
39		88,66		38	87,36		37	85,60	808,83
40	106,84			39	105,67	821,53	38	103,67	819,98
41		125,13		40	123,85	833,01	39	122,13	831,31
42	144,01			41	142,74	844,71	40	140,96	843,17
43		162,96		42	161,80	856,89	41	160,02	855,25
44	182,44			43	181,40	869,44	42	179,63	867,94
				44		882,32	43		880,65
				45		895,53	44		894,06
				46		909,19	45		907,56
				47		923,28	46		921,72
				48		937,56	47		936,16

$1 \rightarrow 0$-Bande.

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$				$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
0	31673,01								
1		31676,01	31666,33	0					
2	680,01		31664,00	1	31672,59		0		

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$					$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig		J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
3		31 684,21		31 661,32	2	31 676,75	31 659,05	1		
4	31 688,64	688,37	31 659,05		3	681,25	656,26	2	31 674,70	
5		693,04		657,00	4	686,07	653,58	3	680,01	31 652,48
6	698,29	698,03	655,32		5	691,11	652,25	4	685,50	650,47
7		703,26		653,68	6	696,77	650,47	5	691,37	648,35
8	709,04	708,73	652,48		7	702,74	649,42	6	697,58	646,67
9		714,69		651,60	8	708,73	648,35	7	704,10	645,81
10	721,35	721,04	651,12		9	715,59	647,89	8	710,88	645,15
11	727,94	727,54		650,47	10	722,36	647,54	9	717,98	644,82
12	734,87	734,62	650,72		11	729,64	647,54	10	725,40	644,82
13	742,17	741,81		650,72	12	737,17	647,89	11	733,20	645,15
14	749,55		651,60		13	745,12	648,68	12	741,08	645,81
15	757,77	757,43		652,48	14	753,34	649,69	13	749,82	647,25
16	766,09	765,79	653,68		15	761,85	651,12	14	758,44	648,35
17	774,73	774,41		655,32	16	771,40 (769,84)	652,77	15	767,40	650,47
18	783,78	783,46	657,57		17	780,05	654,77	16	776,68	652,25
19	793,04	792,77		659,61	18	789,63	658,05	17	786,34	654,77
20	802,63	802,12 (803,08)	662,17		19	799,38	660,00	18	796,30	657,57
21	812,69	812,45		665,28	20	809,50	662,93	19	806,57	660,65
22	822,85	822,65	668,59		21	820,00 (820,53)	666,33	20	817,18	664,00
23	833,85	833,44		671,94	22	830,83	670,10	21	828,07	667,73
24	844,81	844,55	676,01		23	842,03	(674,70)	22	839,29	671,94
25	856,14	855,87		680,01	24	853,40	678,44	23	850,82	676,34
26	867,78	867,53	685,26		25	865,22	683,21	24	862,68	681,25
27				690,04	26	877,27	688,37	25	874,80	686,07
28					27		693,52	26		691,37
29				700,82	28		699,18			
30			707,07		29		705,14			
31				713,01	30		711,62			
32			719,71							

$2 \rightarrow 3$-Bande.

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$				$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
0	28585,49								
1		28588,91	28579,30	0					
2	592,75		28576,88	1	28584,46		0		
3		597,03	574,39	2	588,68	28571,12	1		
4	601,30		572,30	3	593,34	569,14	2	28586,09	
5	606,29	606,05	570,53	4	598,38	567,15	3	591,40	28564,03
6	611,46		569,14	5	603,86	565,32	4	597,03	562,10
7		616,91	567,98	6	609,63	564,03	5	603,35	560,72
8	623,08		567,15	7	615,96	563,31	6	609,90	559,78
9		629,07	566,80	8	622,56	562,88	7	616,91	559,30
10	636,22	635,85	566,80	9	629,66	562,88	8	624,27	559,30
11	643,38	642,96	567,15	10	637,07	563,31	9	631,98	559,78
12	650,92	650,55	567,98	11	644,95	564,03	10	640,11	560,72
13	658,87	658,47	568,77	12	653,18	565,32	11	648,56	561,72
14	667,20		570,53	13	661,62	566,80	12	657,40	563,31
15		675,67	572,30	14	670,86	568,77	13	666,64	565,32
16	685,15	684,78	574,39	15	680,37	571,12	14	676,18	567,98
17	694,83 s. s.*)	694,42 s. s.	576,88	16	690,69 s. s.	573,80	15	686,12	570,53
18	fehlt	fehlt	580,08	17	700,34 s. s.	576,88	16	696,35 s.	573,80
19	715,01	714,71	583,55	18	710,81	580,36	17	fehlt	577,44
20	725,85	725,54	fehlt	19	721,82	584,46	18	718,28	581,48
21		736,72	591,40	20	733,16	588,91	19	729,75	fehlt
22	fehlt		596,19	21	744,93	593,34	20	741,56	590,59
23	760,44	760,18	601,30	22	756,97	598,38	21	753,73	595,72
24	772,69		fehlt	23	769,51	603,86	22	766,30	601,30
25		785,22	612,21	24	782,35	609,63	23	779,12	607,17
26	799,03		618,52	25	795,82	615,96	24	792,69	613,48
27	812,31	811,98	624,93	26	809,30	622,56	25	806,33	620,41
28			632,37	27		629,66	26		627,35
29			639,35	28		637,07	27		634,87

*) s. bedeutet anomal sch wach, s. s. bedeutet sehr schwach. Wo die Linien im P-Zweig mit anderen derselben Bande zusammenfallen, war es nicht immer möglich festzustellen, ob sie anomal schwach waren.

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$				$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
30			28647,46	29		28644,95	28		28642,96
31			655,18				29		
32			664,24				30		659,57
33							31		668,40
34			682,21				32		677,66
35			692,50				33		687,48
36			701,66				34		
							35		708,52
							36		719,36
							37		
							38		743,83

3 → 3-Bande.

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$				$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
0	30460,74								
1		30463,89	30454,64	0					
2	467,68		30452,01	1	30458,34		0		
3		471,46	449,35	2	462,34	30445,16	1		
4	475,87		447,16	3	466,75	442,88	2	30458,98	
5	480,38	480,11	445,16	4	471,46	440,71	3	463,89	30437,35
6	485,25	484,91	443,50	5	476,64	438,80	4	469,39	434,90
7	490,25	489,92	441,44	6	481,99	437,35	5	475,15	433,16
8	495,79	495,43	440,71	7	487,88	436,14	6	481,29	431,98
9		501,18	439,66	8	493,97	435,35	7	487,88	431,06
10	507,71	507,28	439,30	9	500,48	434,69	8	494,66	430,68
11		513,80	438,80	10	507,28	434,69	9	501,74	430,68
12	521,06	520,60	439,30	11	514,50	434,90	10	509,18	431,06
13	528,18	527,77	439,66	12	521,96	435,35	11	516,89	431,44
14	535,75	535,35	440,71	13	529,89	436,14	12	524,96	432,41

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$				$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
15	30543,56	30543,12	30441,44	14	30537,96	30437,35	13	30533,28 s.	30433,69
16	551,78	551,35	30443,19	15	546,47 s. s.	438,80	14	542,00 s.	435,35
17	560,38 s. s.	559,98 s. s.	444,48	16	555,32	440,71	15	550,89 s.	437,35
18	fehlt	fehlt	446,76	17	564,34 s. s.	442,88	16	fehlt	439,66
19	578,56	578,16	448,46 s.	18	573,92	445,50	17	569,72ss.	442,00
20	588,10	587,80	fehlt	19	583,69	448,46 s.	18	579,78	fehlt
21			454,64	20		451,59	19	590,03	448,46s.
22			458,34	21		455,07	20		452,01
23			461,83	22		458,98	21		455,91
24			466,28	23		463,27	22		460,15
25			470,13	24		467,68	23		464,73
				25		472,59	24		469,39
							25		474,19
							26		479,32
							27		484,91

4 → 2-Bande.

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$				$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
0	33890,97								
1		33894,04	33885,03	0					
2	897,28		33881,91	1	33886,44		0		
3		900,66	879,14	2	890,17	33873,52	1		
4	904,40		876,73	3	894,04	870,72	2	33885,03	
5		908,14	874,06	4	898.31	868,17	3	889,67	33863,18
6	912,66		872,12	5	902,92	865,84	4	894,65	860,81
7		916,40	869,60	6	907,43	863,82	5	899,74	858,63
8	921,53		868,17	7	912,33	861,88	6	905,05	856,67
9	926,21	925,69	865,84	8	917,59	859,98	7	910,69	855,14
10	931,13	930,71	864,80	9	923,03	858,63	8	916,40	853,77

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$					$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig		J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
11		33935,78		33862,89	10	33928,44	33857,59	9	33922,19	33852,70
12	33941,79		33861,88		11	934,47	856,67	10	928,44	851,76
13		946,63		860,81	12	940,38	855,75	11	934,47	851,16
14	953,25		860,30		13	946,63	855,14	12	941,13	850,60
15		958,82		859,41	14	952,80	854,74	13	947,86	850,26
16	965,62		859,41		15	959,47	854,40	14	954,62	850,26
17		971,61		859,03	16	966,45	854,40	15	961,61	850,60
18	978,85		859,41		17	973,56	854,74	16	968,79	851,16
19		985,47		859,98	18	980,66	855,14	17	976,18	851,76
20	993,06		860,30		19	988,12	855,75	18	983,71	852,42
21		999,99		860,81	20	995,76	856,67	19	991,45	853,48
22	34008,03		861,88		21	34003,47	857,59	20	999,27	854,40
23		34015,42		862,62	22	11,46	859,03	21	34007,39	855,75
24	23,60		864,36		23	19,56	860,81	22	15,68	857,15
25		31,63		865,74	24	27,89	862,62	23	24,00	859,03
26	40,09		867,67		25	36,30	864,36	24	32,60	860,81
27		48,41		869,60	26	44,97 s.	866,35	25	41,24	862,89
28	56,82		871,75		27	53,29	868,84 s.	26	49,34	864,80
29				874,06	28		871,75 s.	27		867,67
30	Prädissoziation		876,73		29		872,75	28		869,60

4 → 4-Bande.

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$					$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig		J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
0	30624,93									
1		30628,18		30619,02	0					
2	631,86		30616,41		1	30620,82		0		
3		635,25		613,62	2	624,61	30608,04	1		
4	639,26		611,69		3	629,00	605,52	2	30619,46	

$\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$				$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$			$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$		
J	R-Zweig		P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig	J	R-Zweig	P-Zweig
5		30643,28	30609,39	4	30633,41	30603,36	3	30624,61	30598,13
6	30648,35		30607,60	5	638,26	601,30	4	629,68	595,73
7		652,47	605,52	6	643,28	599,54	5	635,25	594,16
8	657,59		604,19	7	648,84	598,13	6	641,15	592,76
9	663,31	662,80	602,80	8	654,49	597,08	7	647,29	591,70
10	668,89	668,50	602,41	9	660,46	596,23	8	653,72	591,26
11		674,26	601,30	10	667,05	595,73	9	660,46	590,98
12	681,08		601,43	11	673,50	595,53	10	667,05	590,60
13		687,13	601,04	12	680,36	595,53	11	674,26	590,60
14	694,54		601,43	13	687,61	596,23	12	681,83	591,26
15		701,60	602,02	14	694,94	596,73	13	689,53	592,05
16	709,02		603,11	15	702,80	597,59	14	697,40	593,20
17		716,03	604,19	16	710,73	598,95	15	705,66	594,59
18	724,69		605,52	17	719,02	600,48	16	714,05	596,23
19		732,57	606,74	18	727,63	602,41	17	722,84	598,13
20	741,55		609,19	19	736,42	604,50	18	731,82	600,26
21		750,11	611,10	20	745,38	606,74	19	741,07	602,80
22	759,54		614,06	21	754,79	609,43	20	750,46	605,52
23		768,78	616,41	22	764,36	612,24	21	760,14	608,61
24	778,51		619,46	23	774,22	615,20	22	770,03	611,69
25		788,18	622,47	24	784,31	619,02	23	780,21	615,20
26	798,44		625,98	25	794,55	622,47	24	790,58	619,02
27		808,74	629,68	26	805,05 s.	626,38	25	801,18	622,94
28	819,31		633,87	27	815,43	630,72	26	811,27	627,31
29			638,26	28		635,25 s.	27		631,86
30	Prädissoziation		642,35	29		639,26	28		635,62

Tabelle 2.

$R(J) - P(J)$. $\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$.

J	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	
	0 → 0	1 → 0	2 → 3	3 → 3	4 → 2	4 → 4
1	9,89	9,68	9,66	9,25	9,01	9,16
2	16,33	16,31	16,87	15,67	15,37	15,45
3	23,06	22,89	22,64	22,11	21,52	21,63
4	30,02	29,59	29,00	28,71	27,67	27,57
5	36,42	36,04	35,52	34,95	34,08	33,89
6	43,42	42,97	42,32	41,75	40,54	40,75
7	50,15	49,58	48,93	48,48	46,80	46,95
8	57,10	56,56	55,93	55,08	53,35	53,40
9	64,07	63,09	62,27	61,52	59,84	60,00
10	71,07	70,23	69,42	68,41	66,33	66,48
11	78,25	77,07	75,81	75,00	72,89	72,96
12	85,12	84,15	82,94	81,76	79,91	79,65
13	91,90	91,09	89,70	88,11	85,82	86,09
14	98,72	97,95	96,67	95,04	92,95	93,11
15	106,18	104,95	103,27	101,68	99,41	99,58
16	113,34	112,41	110,76	108,59	106,19	105,91
17	120,48	119,09	117,54	115,50	112,58	111,84
18	127,83	126,21			119,44	119,17
19	134,82	133,16	131,16	129,60	125,49	125,83
20	141,96	140,46			132,76	132,36
21	149,14	147,17	145,32		139,18	139,01
22	156,38	154,26			146,13	145,48
23	163,37	161,50	158,88		152,80	152,37
24	170,52	168,47			159,24	159,05
25	177,85	175,86	173,00		165,88	165,71
26	185,00	182,52	180,51		172,42	172,46
27	191,92		187,05		178,81	179,06
28					185,07	185,44
29	206,19					
30	213,43					
31	220,43					
32	227,53					
33	234,76					
34	241,64					
35	248,91					
36	256,08					
37	263,01					

$R(J) - P(J)$. $\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$.

J	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	
	0 → 0	1 → 0	2 → 3	3 → 3	4 → 2	4 → 4
2	17,81	17,70	17,56	17,18	16,65	16,57
3	25,02	24,99	24,20	23,87	23,32	23,48
4	32,31	32,39	31,23	30,75	30,14	30,05
5	39,40	38,86	38,54	37,84	37,08	36,96
6	46,66	46,30	45,60	44,64	43,61	43,74
7	54,05	53,32	52,65	51,74	50,45	50,71

J	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$	
	0 → 0	1 → 0	2 → 3	3 → 3	4 → 2	4 → 4
8	61,32	60,37	59,68	58,62	57,61	57,41
9	68,63	67,70	66,78	65,79	64,40	64,23
10	75,80	74,82	73,76	72,59	70,85	71,32
11	83,01	82,10	80,92	79,60	77,80	77,97
12	90,24	89,28	87,86	86,61	84,63	84,83
13	97,61	96,44	94,82	93,75	91,49	91,38
14	104,88	103,65	102,09	100,61	98,06	98,21
15	112,07	110,73	109,25	107,67	105,07	105,21
16	119,30	118,63	116,29	114,61	112,05	111,78
17	126,55	125,28	123,46	121,46	118,82	118,54
18	133,73	131,58	130,45	128,42	125,52	125,22
19	141,08	139,38	137,36	135,23	132,37	131,92
20	148,21	146,57	144,25		139,09	138,64
21	155,51	153,67 (154,20)	151,59		145,88	145,40
22	162,74	160,73	158,59		152,43	152,12
23	170,08	(167,43)	165,65		158,75	159,02
24	177,12	174,96	172,72		165,27	165,29
25	184,27	182,01	179,86		171,99	172,08
26	191,55	188,90	186,74		178,62	178,67
27	198,70				184,45	184,71
28	205,77					
29	212,82					
30	220,14					
31	227,39					
32	234,35					
33	241,66					
34	248,54					
35	255,84					
36	262,66					
37	269,36					
38						
39	284,14					
40	290,84					
41	298,03					
42	304,91					
43	311,96					

$R(J) - P(J)$. $\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$.

J	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$	
	0 → 0	1 → 0	2 → 3	3 → 3	4 → 2	4 → 4
3	27,88	27,53	27,37	26,54	26,49	26,48
4	35,78	35,03	34,93	34,49	33,84	33,95
5	43,65	43,02	42,63	41,99	41,11	41,19
6	51,30	50,91	50,12	49,31	48,38	48,39
7	58,99	58,29	57,61	56,82	55,55	55,59
8	66,59	65,73	64,97	63,98	62,63	62,46
9	74,16	73,16	72,20	71,06	69,49	69,48
10	81,57	80,58	79,39	78,12	76,68	76,45
11	88,91	88,05	86,84	85,45	83,31	83,66
12	96,42	95,27	94,09	92,55	90,53	90,57

J	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$	
	$0\to 0$	$1\to 0$	$2\to 3$	$3\to 3$	$4\to 2$	$4\to 4$
13	103,68	102,57	101,32	99,59	97,60	97,48
14	111,10	110,09	108,20	106,65	104,36	104,20
15	118,46	116,93	115,59	113,54	111,02	111,07
16	125,83	124,43	122,55		117,63	117,82
17	133,21	131,57		127,72	124,42	124,71
18	140,55	138,73	136,80		131,29	131,56
19	147,75	145,92		141,57	137,97	138,27
20	154,88	153,18	150,97		144,87	144,94
21	162,19	160,34	158,01		151,64	151,53
22	169,46	167,35	165,00		158,53	158,34
23	176,65	174,48	172,25		164,97	165,01
24	183,88	181,43	179,21		171,79	171,56
25	191,13	188,73	185,92		178,35	178,26
26	198,25				184,54	183,96
27	205,76					
28	212,67					
29	219,60					
30	226,90					
31	234,23					
32	241,23					
33						
34	255,26					
35	262,51					
36	269,59					
37	276,77					
38	283,69					
39	290,82					
40	297,79					
41	304,77					
42	311,69					

Tabelle 3.

$R(J-1)-P(J+1)$. $\Pi_0\to\Pi_0$.

J	$v''=0$		$v''=2$	$v''=3$		$v''=4$
	$0\to 0$	$1\to 0$	$4\to 2$	$2\to 3$	$3\to 3$	$4\to 4$
1	9,13	9,01	9,06	8,61	8,73	8,52
2	15,15	14,69	14,90	14,52	14,54	14,56
3	21,09	21,26	20,55	20,45	20,52	20,17
4	27,00	27,21	26,60	26,50	26,30	25,86
5	33,32	33,32	32,28	32,16	32,37	31,66
6	39,28	39,36	38,54	38,07	38,67	37,76
7	45,57	45,81	44,49	44,31	44,54	44,16
8	51,82	51,66	50,56	50,11	50,26	49,67
9	57,99	58,32	56,73	56,28	56,49	55,18
10	64,47	64,22	62,80	61,92	62,38	61,50
11	70,55	70,63	69,25	68,24	68,41	47,46
12	76,54	76,82	74,97	74,19	74,14	73,23
13	83,60	83,27	81,49	80,39	80,35	79,65
14	89,39	89,33	87,22	86,17	86,33	85,11

J	$v''=0$		$v''=2$	$v''=3$		$v''=4$
	$0\to0$	$1\to0$	$4\to2$	$2\to3$	$3\to3$	$4\to4$
15	95,83	95,87	93,84	92,81	92,56	91,43
16	101,97	102,10	99,79	98,79	98,64	97,41
17	108,48	108,52	106,21	105,07	105,02	103,50
18	114,78	114,80	112,63	110,87	111,52	109,29
19	121,30	121,61	118,55			115,50
20	127,79	127,49	124,66	123,31	123,52	121,47
21	134,19	134,04	131,18	129,66	129,46	127,49
22	140,35	140,51	137,37	135,42		133,70
23	146,74	146,84	143,65			140,08
24	153,40	153,43	149,68	148,97		146,31
25	159,84	159,55	155,95	154,17		152,53
26	165,87	165,83	162,02	160,29		158,50
27			168,34	166,66		164,57
28	178,76		174,35	172,63		170,48
29	185,16		180,09			176,78
30	191,38					
31	197,82					
32	204,27					
33	210,41					
34	216,96					
35	223,33					
36	229,56					

$R(J-1)-P(J+1)$. $\Pi_1\to\Pi_1$.

J	$v''=0$		$v''=2$	$v''=3$		$v''=4$
	$0\to0$	$1\to0$	$4\to2$	$2\to3$	$3\to3$	$4\to4$
2	16,39	16,33	15,72	15,32	15,46	15,30
3	22,58	23,07	22,00	21,53	21,63	21,25
4	28,87	29,00	28,30	28,02	27,95	27,70
5	35,45	35,60	34,49	34,35	34,11	33,87
6	41,91	41,69	41,04	40,55	40,50	40,13
7	48,42	48,42	47,45	46,75	46,64	46,20
8	55,02	54,85	53,70	53,08	53,19	52,61
9	61,49	61,19	60,00	59,25	59,28	58,76
10	67,98	68,05	66,36	65,63	65,58	64,93
11	74,36	74,47	72,69	71,75	71,93	71,52
12	80,89	80,96	79,33	78,15	78,36	77,27
13	87,41	87,48	85,64	84,41	84,61	83,63
14	94,08	94,00	92,23	90,50	91,09	90,02
15	100,52	100,57	98,40	97,06	97,25	95,99
16	106,93	107,08	104,73	103,49	103,59	102,32
17	113,40	113,35	111,31	109,73	109,82	108,32
18	119,98	120,05	117,81	115,88	115,88	114,52
19	126,39	126,70	123,99	121,90	122,33	120,89
20	132,90	133,05	130,52	128,48	128,62	127,03
21	139,40	139,40	136,73	134,78		133,14
22	145,96	(145,83)	142,66	141,07		139,59
23	152,40	152,39	148,84	147,34		145,34
24	158,90	158,82	155,20	153,55		151,75

J	$v''=0$		$v''=2$	$v''=3$		$v''=4$
	$0\to0$	$1\to0$	$4\to2$	$2\to3$	$3\to3$	$4\to4$
25	165,36	165,03	161,54	159,79		157,93
26	171,70	171,70	167,51	166,16		163,83
27	178,12	178,09	173,22	172,23		169,80
28	184,49		180,54			176,17
29	190,87					
30	197,31					
31	203,78					
32	210,38					
33	216,29					
34	223,01					
35	229,27					
36	235,28					
37						
38	248,09					
39	254,35					
40	260,96					
41	266,96					
42	273,30					
43	279,48					
44	285,87					

$R(J-1)-P(J+1)$. $\Pi_2\to\Pi_2$.

J	$v''=0$		$v''=2$	$v''=3$		$v''=4$
	$0\to0$	$1\to0$	$4\to2$	$2\to3$	$3\to3$	$4\to4$
3	24,51	24,23	24,22	23,99	24,08	23,73
4	31,64	31,66	31,04	30,68	30,73	30,45
5	38,61	38,83	37,98	37,25	37,41	36,92
6	45,58	45,56	44,60	44,05	44,09	43,65
7	52,50	52,43	51,28	50,60	50,61	49,89
8	59,37	59,28	57,99	57,13	57,20	56,31
9	66,01	66,06	64,64	63,55	63,60	63,12
10	72,63	72,84	71,03	70,26	70,30	69,86
11	79,39	79,59	77,84	76,80	76,77	75,79
12	85,94	85,95	84,21	83,24	83,20	82,21
13	92,74	92,73	90,87	89,42	89,61	88,63
14	99,32	99,35	97,26	96,11	95,93	94,94
15	106,00	106,19	103,46	102,38	102,34	100,17
16	112,65	112,63	109,86	108,68	108,89	107,53
17	119,22	119,11	116,37	114,87		113,79
18	125,76	125,69	122,70			119,98
19	132,18	132,30	129,31	127,69	127,77	126,30
20	138,72	138,84	135,70	134,03	134,12	132,46
21	145,29	145,24	142,12	140,26		138,77
22	151,75	151,73	148,36	146,56		144,94
23	158,23	158,04	154,87	152,82		151,01
24	164,81	164,75	161,11	159,01		157,27
25	171,20	171,31	167,80	165,34		163,27
26	177,99		173,57	171,46		169,32
27	184,09		179,74			175,65

J	$v''=0$		$v''=2$	$v''=3$		$v''=4$
	$0\to0$	$1\to0$	$4\to2$	$2\to3$	$3\to3$	$4\to4$
28	190,32					
29	197,03					
30	203,50					
31	209,73					
32						
33	222,31					
34	228,87					
35	235,29					
36	241,65					
37	247,85					
38	254,29					
39	260,50					
40	266,88					
41	273,02					
41	279,37					
43	285,57					

Welche der gemessenen Zweige zu $\Pi_2\to\Pi_2$ usw. gehören, ist leicht an der Λ-Verdoppelung zu erkennen. Nach der Theorie ist bei Π_0 die Λ-Verdoppelung groß und von J unabhängig, bei Π_1 kleiner und mit J proportional und bei Π_2 soll sie unmeßbar klein sein. In der Tat hat der von uns als $\Pi_0\to\Pi_0$-Übergang angemerkte Zweig die größte Λ-Verdoppelung; die beiden Komponenten konnten in der Regel separat gemessen werden. (Siehe die Tabelle 1.) Sie haben eine verschiedene Intensität; bei aufeinanderfolgenden Linien wechselt die Lage des stärkeren und schwächeren Komponenten. Dies ist aus der Tatsache, daß wir es mit homonuklearen Molekülen mit Kernspin zu tun haben, in der bekannten Weise zu erklären. Tatsächlich wird hier aber die Λ-Verdoppelung mit zunehmendem J kleiner[1]), was wieder mit dem Übergang von Fall a zu Fall b zusammenhängt. Bei dem $\Pi_1\to\Pi_1$-Übergang ist die Λ-Verdopplung noch eben an der „staggering" der aufeinanderfolgenden Linien zu bemerken. Bei $\Pi_2\to\Pi_2$ haben wir keine Λ-Verdoppelung mit Sicherheit feststellen können. Wegen des Übergangs zu Fall b muß sie jedoch mit zunehmendem J auftreten und sie ist von Naudé bei den ${}^3\Pi\to{}^3\Sigma$-Banden auch tatsächlich wahrgenommen.

Wir wollen schließlich noch erwähnen, daß wir die Tabellen 1, 2 und 3 so eingerichtet haben, daß die Linien bzw. Kombinationsunterschiede für denselben K-Wert bei den verschiedenen Zweigen jedesmal auf derselben horizontalen Linie angebracht sind.

---

[1]) Vgl. S. M. Naudé, l. c. S. 138.

Im Fall *a* läßt sich die Rotationsenergie in erster Näherung durch $BJ(J+1)$ darstellen, im Fall *b* hingegen durch $BK(K+1)$. Da für Π_1 $J = K$, muß man also erwarten, daß der Übergang $\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$ sich für alle J-Werte mit Hilfe einer solchen Formel darstellen läßt. In der Tat zeigt eine nähere Betrachtung der Tabellen 2 und 3, daß diese Teilbande sich sowohl in ihrem Anfangs- wie in ihrem Endzustand ganz normal verhält. Es lassen sich also für diese die Rotationskonstanten B' und B'' berechnen. Für die $\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$- und $\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$-Teilbanden hingegen ist dies wegen des Übergangs vom Fall *a* zum Fall *b* nicht möglich. Wohl sieht man, daß für größere J-Werte die in den Tabellen 2 und 3 aufgenommenen Zahlen für diese Teilbanden sich immer mehr denjenigen der $\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$-Bande mit gleichem K nähern. Dies zeigt vielleicht am deutlichsten, wie weit der Übergang vom Fall *a* zum Fall *b* fortgeschritten ist. Die Tabelle 4 gibt die von uns bestimmten Rotationskonstanten.

Tabelle 4. Rotationskonstanten.

v	B'	B''
0	1,816	1,623
1	1,792	1,611
2	1,768	1,594
3	1,741	1,576
4	1,706	1,555
5	—	(1,537)
6	—	(1,514)

Die Werte für $v'' = 5$ und $v'' = 6$ sind Naudés Arbeit entnommen.

Es sollen in der Umgebung der Nullinien bei $\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$ 5, bei $\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$ 3 und bei $\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$ 1 Linien fehlen. Wegen der starken Anhäufung der Linien im Ursprung der Banden kann auch hierüber nichts mit Sicherheit behauptet werden. Wohl können wir aber sagen, daß wir niemals einen Verstoß gegen diese Regel beobachtet haben, hingegen in einigen Fällen, wo die Sache günstig lag, ein deutliches Fehlen der Linien haben konstatieren können.

Die Nullinien (für die $\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$-Banden) gibt die Tabelle 5. Die mit einem Sternchen sind aus Hulthéns Daten berechnet, die mit zwei Sternchen aus Lindaus. Die mit Hilfe der Nullinienformel:

$$\nu = 29670{,}6 + (2020{,}00\, v' - 26{,}40\, v'^2 + 1{,}158\, v'^3 - 0{,}5542\, v'^4) - (1719{,}64\, v'' - 14{,}47\, v''^2) \quad (1)$$

berechneten Werte sind in Klammern beigefügt. Typisch für diese Nullinienformel ist die Tatsache, daß für die Schwingungsenergie im Anfangszustand so viele Konstanten nötig sind, während man für den Endzustand

mit nur zwei Konstanten auskommt. Einen ähnlichen Eindruck bekommt man schon aus der früher von Birge und Sponer[1]) gegebenen Kantenformel.

Tabelle 5. Nullinien.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5
0	29670,6 (29670,6)	27965,1* (27965,4)	26289,4* (26289,2)			
1	31664,9 (31664,8)		28283,0* (28283,4)	26636,5* (26636,8)		
2				28577,0 (28577,0)	26958,6** (26958,4)	25369,2** (25369,0)
3				30451,1 (30450,7)		
4			33879,3 (33879,0)		30613,7 (30613,4)	

§ 3. Der Intensitätsverlauf in den Banden zeigt einige typische Eigentümlichkeiten, wie dies aus der Fig. 3 hervorgeht. Erstens brechen die Bandenfolgen immer bei $v' = 4$ ab. Wir werden im § 4 hierauf zurückkommen. Zweitens ist der Intensitätsverlauf in der Bandenfolge $\Delta v = 0$ sehr merkwürdig: $0 \to 0$ ist stark, $1 \to 1$ und $2 \to 2$ sind schwach, $3 \to 3$ ist wieder etwas stärker, $4 \to 4$ ist sehr viel stärker. Aus dem Franckschen Prinzip für die Oszillationsübergangswahrscheinlichkeiten in seiner populären Fassung ist diese Eigentümlichkeit nicht unmittelbar zu verstehen. Wir haben deshalb versucht, die Schwingungsübergangswahrscheinlichkeiten mit Hilfe der Quantenmechanik abzuschätzen. Für Anfangs- und Endniveau ist harmonische Bindung angenommen worden, für welche die Frequenzen aus der Nullinienformel (1) abzuleiten sind. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional mit $\left|\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'}^{*}\, r\, \psi_{v''}\, \mathrm{d}r\right|^2$, wo ψ_v die v-te Schwingungseigenfunktion im Anfangszustand bzw. Endzustand ist[2]). Wegen der Änderung des Kernabstandes bei dem Schwingungsübergang (der Kernabstand ist aus der Konstante B in bekannter Weise zu berechnen) sind die Koordinatenursprünge in den bezüglichen Wellenfunktionen $\psi_v = \frac{1}{N_v} H_v(\xi)\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ für Anfangs- und Endzustand nicht dieselben. Wir haben daher die Integrale

[1]) R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

[2]) Siehe z. B. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband S. 57.

Fig. 3. Banden der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffs mit dem Quarzspektrograph aufgenommen.

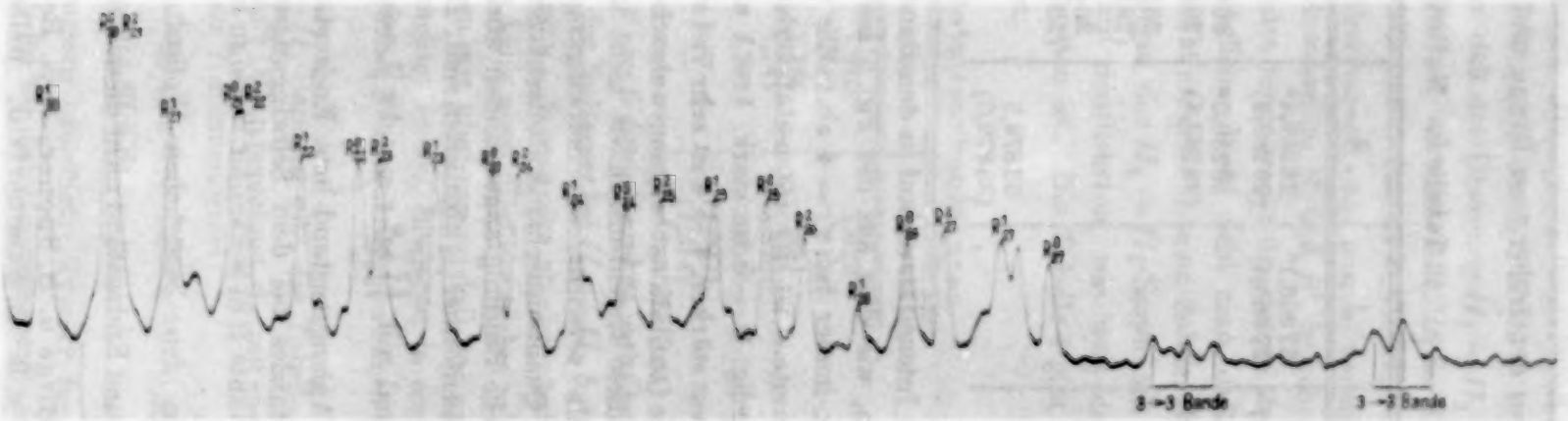


Fig. 4. Photometerkurve der 4 → 4-Bande in der Nähe der Prädissoziation. Die schwachen Linien, die man nach der Prädissoziationsstelle noch beobachtet, gehören zu der Bande 3 → 3. Die Bandenlinien sind nach dem K-Wert des Endzustands numeriert.

graphisch ausgewertet und finden die relativen Intensitäten der Tabelle 6. In der Tat gibt diese den richtigen Sachverhalt qualitativ außerordentlich gut wieder. Wir haben in derselben Tabelle auch noch die Intensität des $4 \to 0$-Überganges aufgenommen. Dieser erhält eine sehr geringe Intensität. In der Tat ist es uns trotz langer Exposition nicht gelungen, die $4 \to 0$-Bande zu erhalten.

Tabelle 6.

Berechnete relative Intensitäten der Schwingungsübergänge.

$0 \to 0$	$1 \to 1$	$2 \to 2$	$3 \to 3$	$4 \to 4$	$4 \to 0$
100	4,7	3,5	10	39	1,6

§ 4. Wie wir oben bemerkten, sind keine Banden mit höherem v' als 4 wahrgenommen worden[1]). Eine genaue Betrachtung zeigt überdies, daß die Banden mit $v' = 4$ an einer gewissen Stelle schroff abbrechen (siehe Fig. 4), d. h. der $v' = 4$-Zustand prädissoziiert, und zwar zeigt sich, daß die Prädissoziation bei der Quantenzahl $K = 29$ anfängt. Die Prädissoziation ist zum ersten Male von Henri[2]) entdeckt und von Kronig[3]) theoretisch interpretiert worden. Sie bedeutet, daß das Molekül strahlungslos in den kontinuierlichen Energiebereich gleich hoher Energie eines anderen Elektronenzustandes übergeht. Da die Bandenlinien vor der Prädissoziation hier noch ganz scharf und mit einigen später zu besprechenden individuellen Ausnahmen von normaler Intensität sind, ist es am wahrscheinlichsten, daß die Potentialkurven der ineinander übergehenden Elektronenzustände sich etwa verhalten wie in der Fig. 5 gezeichnet[4]). Durch das Prädissoziationsphänomen kennen wir also die Lage einer Dissoziationsstelle relativ zu der Lage der Triplettelektronenzustände mit aller gewünschten Genauigkeit.

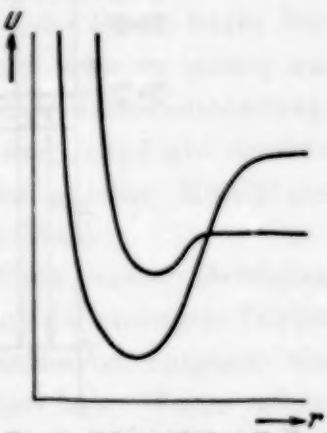


Fig. 5. Schematischer Verlauf der Potentialkurve $C\,^3\Pi$ und des bei ihr Prädissoziation verursachenden Elektronenzustandes.

[1]) Daß die Banden bei $v' = 4$ abbrechen, wurde von E. Hulthén und G. Johansson (ZS. f. Phys. **26**, 308, 1924) zum ersten Male bemerkt und von ihnen mit einer „Instabilität" des Moleküls bei höheren Schwingungszahlen in Zusammenhang gebracht. G. Herzberg (Ergebn. Ex. Naturw. **10**, 273, 1931) hat zum ersten Male das Phänomen als eine Prädissoziation gedeutet.

[2]) V. Henri u. M. Teves, Nature **114**, 894, 1924; V. Henri, La Structure des Molécules 1925.

[3]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928; **62**, 300, 1930.

[4]) Siehe G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **10**, 207, 1931.

Aus unseren Messungen geht hervor, daß diese Stelle 38770 cm^{-1} oberhalb des $^3\Pi_1$-Nullniveaus des Grundzustandes (B) unserer Banden liegt. Es is wohl ganz sicher, daß das Molekül hier in *angeregte* Atome dissoziiert; die Art dieser Atomzustände kennen wir zunächst noch nicht. Nun sind in letzter Zeit die Stickstoffatomterme klassifiziert und berechnet worden[1]). Es kommen hier wohl an erster Stelle die niedrigst liegenden Terme mit der Elektronenkonfiguration $(1\,s)^2\,(2\,s)^2\,(2\,p)^3$ in Frage. Nach dem Pauliprinzip sind dies nur die Terme: ^4S, ^2D und ^2P. Der D-Term

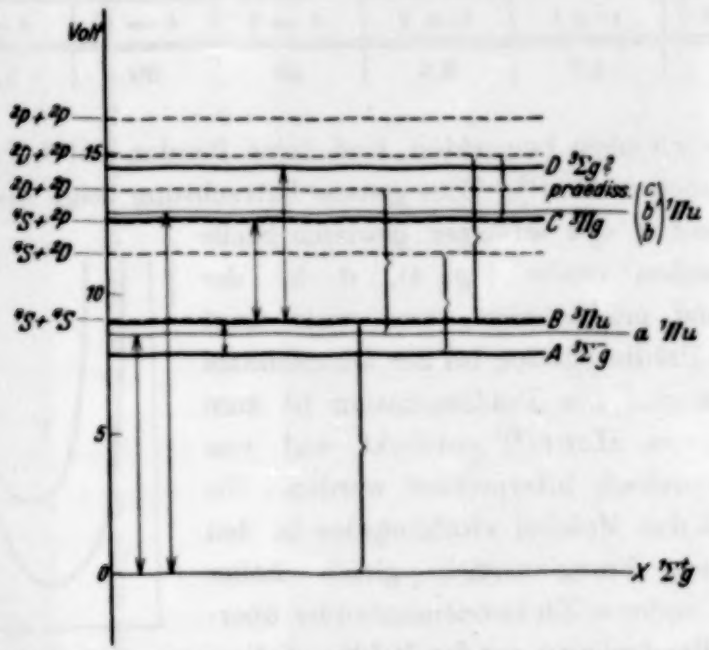


Fig. 6. Elektronenenergieniveaus des Stickstoffmoleküls. Die starken horizontalen Linien sind die Triplettniveaus, die dünnen die Singulettniveaus, die gestrichelten horizontalen die Dissoziationszustände. Die wahrgenommenen Übergänge werden durch vertikale Pfeile angedeutet; die Dissoziationszustände sind durch Klammern mit den Elektronentermen, zu denen sie gehören, verbunden.

liegt bei 19220 cm^{-1}, der P-Term bei 28840 cm^{-1} oberhalb des Grundzustandes ^4S. Die Dublettaufspaltung dieser beiden Terme ist so gering, daß sie außer Betracht bleiben kann. Wir können nun die sechs folgenden Dissoziationszustände haben: $^4S + {}^4S$, $^4S + {}^2D$, $^4S + {}^2P$, $^2D + {}^2D$, $^2D + {}^2P$ und $^2P + {}^2P$, die wir in der Reihenfolge zunehmender Energie aufgeschrieben haben. Es ist nun die Frage, welcher dieser Zustände für die hier betrachtete Prädissoziation verantwortlich ist. Wir glauben, daß wir mit $^2D + {}^2D$ am besten allen bis jetzt bekannten Tatsachen Rechenschaft geben können.

---

[1]) K. T. Compton u. J. C. Boyce, Phys. Rev. **33**, 145, 1929; S. B. Ingram, ebenda **34**, 421, 1929; E. Ekefors, ZS. f. Phys. **63**, 437, 1930.

In der Fig. 6 haben wir die Elektronenenergieniveaus des Stickstoffmoleküls eingezeichnet. Die Lage der Tripletterme zueinander ist aus den Banden bekannt; es liegt B 1,17, C 4,82 und D 6,63 Volt höher als A. Ebenso ist die Lage der Singuletterme zueinander aus gemessenen Banden [im Vakuumultraviolett][1]) zu entnehmen. Es liegt das Niveau $a\,^1\Pi$ 8,5 Volt und die Niveaus b, b' und c etwa 12,6 Volt höher als der Grundzustand $X\,^1\Sigma$. Übergänge zwischen Triplett- und Singulettzuständen sind nicht bekannt; wir sind also zur Feststellung ihrer relativen Lage auf andere Quellen angewiesen. In der Figur ist für die Differenz $X\,^1\Sigma - A\,^3\Sigma$ 7,8 Volt angenommen, was innerhalb der Fehlergrenzen mit Sponers[2]) aus Elektronenstoßversuchen ermitteltem Wert (7,9 Volt) übereinstimmt. Der Grundzustand des Stickstoffmoleküls dissoziiert in zwei normale ^4S-Atome. Wenn wir nun das Prädissoziationsniveau als $^2D + {}^2D$ annehmen, so folgt für die Dissoziationsarbeit des normalen Stickstoffmoleküls 9 Volt, was in Übereinstimmung mit den neueren Ergebnissen[3]) ist. Dieser letzte Wert kann wohl höchstens um einige Zehntel Volt zu hoch oder zu niedrig sein. Das Niveau $a\,^1\Pi$ dissoziiert in $^2D + {}^2D$, seine Dissoziationsenergie (5,2 Volt) beträgt etwas weniger als von Birge und Hopfield ermittelt (5,7 Volt). Da Singulettmolekülterme in Atome gleicher Multiplizität dissoziieren müssen, bleibt uns hier keine andere Wahl.

Der $A\,^3\Sigma$-Zustand dissoziiert in $^4S + {}^2D$. Nach unserer Darstellung muß man also annehmen, daß der Grundterm $^1\Sigma$ und der niedrigste Tripletterm $A\,^3\Sigma$ *nicht* in dieselben Atomzustände dissoziieren, entgegen einer Vermutung, die Heitler[4]) seinerzeit ausgesprochen hat. Weiter nehmen wir an, daß $B\,^3\Pi$ und $C\,^3\Pi$ beide in $^2D + {}^2P$ dissoziieren. Wie oben bemerkt wurde, kann man die Schwingungszustände des $B\,^3\Pi$-Niveaus innerhalb der Fehlergrenzen mit Hilfe zweier Konstanten darstellen. Dies berechtigt einigermaßen hier das Verfahren von Birge und Sponer[5]) zur Ermittlung der Dissoziationsenergie anzuwenden. Tun wir dies, so finden wir etwa 6,2 Volt, was genügend genau mit dem von uns entsprechend der Fig. 6 angenommenen Wert (5,95 Volt) übereinstimmt. Der Zustand $^2D + {}^2D$ hingegen liegt als Dissoziationsniveau des $B\,^3\Pi$-Terms wahrscheinlich viel zu niedrig. Auch für das $C\,^3\Pi$-Niveau haben wir wohl keine andere Wahl

[1]) R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **29**, 356, 1927; Astrophys. Journ. **68**, 257, 1928.

[2]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

[3]) G. Herzberg, Nature **122**, 505, 1928; J. Kaplan, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 226, 1929; R. T. Birge, Phys. Rev. **34**, 1062, 1929.

[4]) W. Heitler, ZS. f. Phys. **47**, 835, 1928.

[5]) R. J. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 260, 1926.

als $^2D + {}^2P$. Hier liegt $^2D + {}^2D$ sicher viel zu niedrig, während die Nullinienformel auch keinen viel höheren Zustand als $^2D + {}^2P$ zuläßt. In der Tabelle 7 schreiben wir noch einmal die verschiedenen Dissoziationsenergien zusammen. Die Werte für die Tripletterme beanspruchen eine große Genauigkeit, diejenigen für die Singuletterme beruhen auf der Annahme, daß der Unterschied zwischen $X\,^1\Sigma$ und $A\,^3\Sigma$ 7,8 Volt beträgt, oder — was auf dasselbe hinausläuft — daß die Dissoziationsenergie des normalen Stickstoffmoleküls 9,0 Volt ist.

Tabelle 7. Dissoziationsenergie der Stickstoffterme.

Molekülterm	Dissoziert in die Atomterme	Dissoziationsenergie Volt
$X\,^1\Sigma$	$^4S + {}^4S$	9,0
$a\,^1\Pi$	$^2D + {}^2D$	5,2
$A\,^3\Sigma$	$^4S + {}^2D$	3,56
$B\,^3\Pi$	$^2D + {}^2P$	5,95
$C\,^3\Pi$	$^2D + {}^2P$	2,30

Was die Symmetrie der verschiedenen Molekülzustände anbelangt, so gibt die Theorie für den Grundzustand nur die Möglichkeit $^1\Sigma_g^+$; dadurch sind wegen der Kombinationsregel auch die Symmetrien der anderen Singuletterme festgelegt. Intensitätsbetrachtungen über die Bandenlinien der ersten positiven Gruppe lassen Naudé[1]) für den Triplettzustand $A\,^3\Sigma$ die Wahl zwischen $^3\Sigma_g^-$ und $^3\Sigma_u^+$. Wir möchten der ersten Möglichkeit den Vorzug geben, da das strenge Kombinationsverbot, das zwischen $A\,^3\Sigma$ und dem Grundzustand zu bestehen scheint (wie z. B. aus der Existenz des aktiven Stickstoffs hervorgeht) hiermit am besten in Einklang zu bringen ist. Die Symmetrie der übrigen Tripletterme ist dann wieder durch die Kombinationsregel vorgeschrieben.

Bei der hier vorgeschlagenen Deutung der Dissoziationsterme bleibt es einigermaßen merkwürdig, daß der Dissoziationszustand $^4S + {}^2P$ sich in keinerlei Weise in den Banden äußert. Verschiebt man die Dissoziationsniveaus (gestrichelte Kurven in der Fig. 6) relativ zu den Triplettelektronenzuständen nach oben, so daß, um diesen Übelstand abzuhelfen, z. B. $^4S + {}^2D$ mit dem die Prädissoziation verursachenden Term identifiziert würde, so wäre man gezwungen, entweder die Dissoziationsenergie des normalen Stickstoffes zu 11,4 Volt oder den Energieunterschied zwischen $X\,^1\Sigma$ und $A\,^3\Sigma$ zu 5,4 Volt anzunehmen. Beides scheint uns unzulässig zu sein. Eine

[1]) S. M. Naudé, l. c.

andere Eigentümlichkeit, auf die wir noch hinweisen möchten, bildet die Tatsache, daß wir nur die Atomzustände mit der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$ für die Dissoziationsprodukte der bekannten Molekülterme verwendet haben. In der Tat scheint es nicht möglich zu sein, hier auch noch anderen Elektronenkonfigurationen der Atome eine Rolle zuzuteilen, da der nächsthöhere Zustand $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2 3s\,{}^4P$ schon mehr als 10 Volt höher liegt als der Grundzustand ${}^4S$.

§ 5. In dem $C\,{}^3\Pi$-Zustand treten bei $v' = 1, 2, 3$ und 4 Störungen auf, auf die wir jetzt unsere Aufmerksamkeit lenken wollen. Störungen kommen in den Bandenspektren nach Kronig[1]) dann vor, wenn zwei verschiedene Molekülterme, die weiter noch bestimmten anderen Bedingungen zu genügen haben, nahezu gleich hoch liegen. Es treten dann Abweichungen von den gewöhnlichen Termformeln auf, die bewirken, daß die Energien relativ zu ihrer nach diesen Formeln zu erwartenden Lage verschoben sind. Außerdem haben die Linien nicht mehr ihre gewöhnliche Intensität. Die Erklärung der letzteren Eigentümlichkeit ist folgende: In der Umgebung der Störung tritt nämlich eine Mischung der Wellenfunktionen der einander störenden Niveaus auf, die bewirkt, daß sonst etwa unwahrscheinliche Übergänge wohl auftreten. Diese Übergangswahrscheinlichkeiten werden sozusagen geborgt von denjenigen der zu betrachtenden Bandenlinien. Das Schwächerwerden dieser Bandenlinien ist also verknüpft mit dem Auftreten neuer „überzähliger" Linien. Von Ittmann[2]) ist eine Theorie für die Störungen in den Dublettbanden (gegenseitige $^2\Sigma - {}^2\Pi$-Störung), in der dieser Gedanke auch quantitativ näher ausgearbeitet wurde, gegeben worden. Diese Theorie wird durch die experimentellen Ergebnisse glänzend bestätigt[3]). Für die Triplettbanden liegt eine vollständig ausgearbeitete Theorie leider nicht vor; wir könnten hier aber ähnliche Erscheinungen erwarten. Es scheint aber, daß in den hier zu besprechenden Triplettstörungen des N_2 einige Eigentümlichkeiten auftreten, von denen es kein Analogon in den bis jetzt untersuchten Dublettstörungen bei CN, N_2^+ und CO^+ gibt. Erstens sind die Störungen solche, daß in den meisten Fällen *keine* merkliche Verschiebung der Termhöhe stattfindet, obwohl die Linienintensität sehr stark geschwächt wird und sogar oft praktisch auf Null sinkt. Zweitens war gar nicht zu verspüren, wo die verschwundene Intensität

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.
[2]) G. P. Ittmann, ebenda **71**, 616, 1931.
[3]) J. Rosenthal u. F. A. Jenkins, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 381, 1929; D. Coster u. H. H. Brons, ZS. f. Phys. **73**, 747, 1931; F. A. Jenkins, Y. K. Roots u. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **39**, 16, 1932; D. Coster, H. H. Brons u. H. Bulthuis, ZS. f. Phys. **79**, 787, 1932.

wieder zutage tritt. In der Nähe der gestörten Linien treten jedenfalls gar keine fremdartigen Linien genügender Intensität auf. Drittens treten die Störungen jedesmal in einem sehr engen Gebiet auf. Es werden z. B. zwei aufeinanderfolgende Linien sehr viel schwächer, oder es verschwindet sogar eine Linie ganz, während die vorhergehenden und die folgenden Linien mit normaler Intensität auftreten. Wir haben versucht, die Störungen zu klassifizieren. Am widerspruchfreiesten ist uns dies für die Störungen in $v' = 3$ gelungen. Das Resultat ist niedergelegt in der Fig. 7.

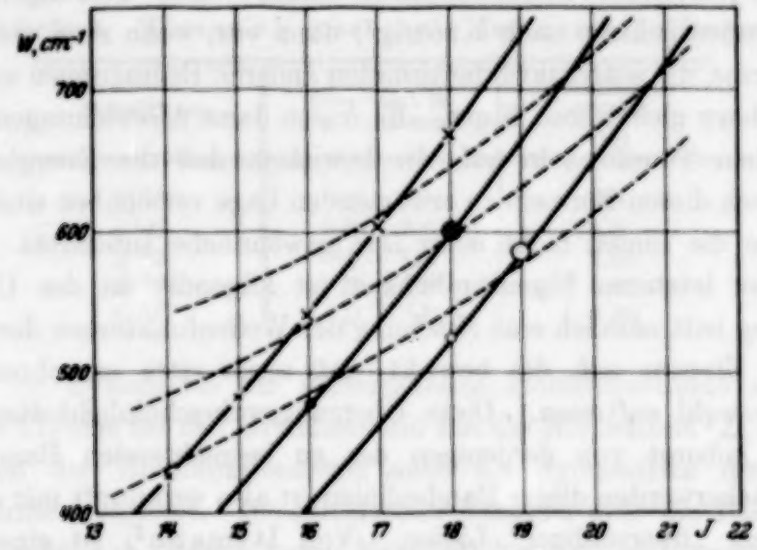


Fig. 7. Störungen der $^3\Pi$- durch $^3\Delta$-Terme in dem Schwingungszustand $v' = 3$. Störungen in Π_2 sind durch $\times$, die in Π durch ●, die in Π_0 durch ○ angegeben. Die Größe dieser Zeichen soll einen Eindruck der Größe der Schwächung geben.

Es sind hier erstens die Rotationsenergien der $^3\Pi$-Terme als Funktion der Quantenzahl J aufgetragen (ausgezogene Linien). Für den Π_1-Zustand sind diese aus der Formel $BJ(J+1)$ berechnet. Für die Π_2- und Π_0-Zustände konnten sie aus den Triplettaufspaltungen der Bandenlinien kombiniert mit den aus Naudés Messungen berechneten Triplettaufspaltungen des $B\,^3\Pi$-Zustandes ermittelt werden. Wie oben bemerkt, haben die Terme ihre normale Lage und die Störung besteht nur in einer mehr oder weniger starken Abschwächung. Die größten Störungen liegen bei Π_2, Π_1 und Π_0 bzw. bei $J = 17$, 18 und 19 (diese J-Werte beziehen sich natürlich auf den Anfangszustand, in dem die Störung auftritt), die Linien sind hier praktisch verschwunden, wie dies aus der Photometerkurve der $3 \rightarrow 3$-Bande hervorgeht. Weiter gibt es noch einige weniger ausgeprägte Störungen bei Π_2 in $J = 14$, 15, 16 und 18; bei Π_1 in $J = 16$ und bei Π_0 in $J = 18$. Das Auftreten dieser Störungen läßt sich nun interpretieren

als eine Überkreuzung durch einen regelrechten Triplett-Δ-Term (gestrichelte Linien). In Hunds Grenzfall *a*, bei nicht zu großer Triplettaufspaltung gelten unter anderem die folgenden Auswahlregeln: Λ ist bei den störenden Termen gleich oder um eine Einheit verschieden, während Σ, die Komponente des Spins in der Richtung der Kernverbindungslinie, für beide Zustände dieselbe ist. Im Grenzfall *c* bei sehr großer Triplettaufspaltung, wo Λ seine Bedeutung verloren hat, ist die Quantenzahl Ω der störenden Terme gleich oder um eine Einheit verschieden. Wenn wir nun annehmen, daß wir hier in einem Zwischenfall verkehren, so würden wir erwarten, daß die Auswahlregel in erster Annäherung sowohl für Λ als für Ω gilt, und außerdem, daß die Störung dort am stärksten auftreten würde, wo Λ und Ω sich im selben Sinne ändern. Tatsächlich haben wir hiermit den experimentellen Befund richtig charakterisiert. Es sei noch bemerkt, daß in den meisten Fällen die störenden Niveaus einander zwischen zwei verschiedenen Rotationszuständen über-

Fig. 8. Photometerkurve der 3 → 3-Bande. Siehe Beischrift bei Fig. 10.

kreuzen, so daß diese beide gestört sind. Aus den Kurven der Fig. 7 läßt sich nun noch der B-Wert der störenden Δ-Terme berechnen. Wir finden etwa 0,8 cm^{-1}, woraus wir schließen müssen, daß der störende Δ-Term schon ziemlich nahe an seiner Dissoziation ist. Wahrscheinlich liegt diese in dem Niveau $^2D + {}^2D$ (siehe die Fig. 6).

Die Störung in dem $v' = 2$-Zustand läßt sich noch am besten als eine $^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$-Störung deuten, wobei wir dann annehmen müssen, daß im

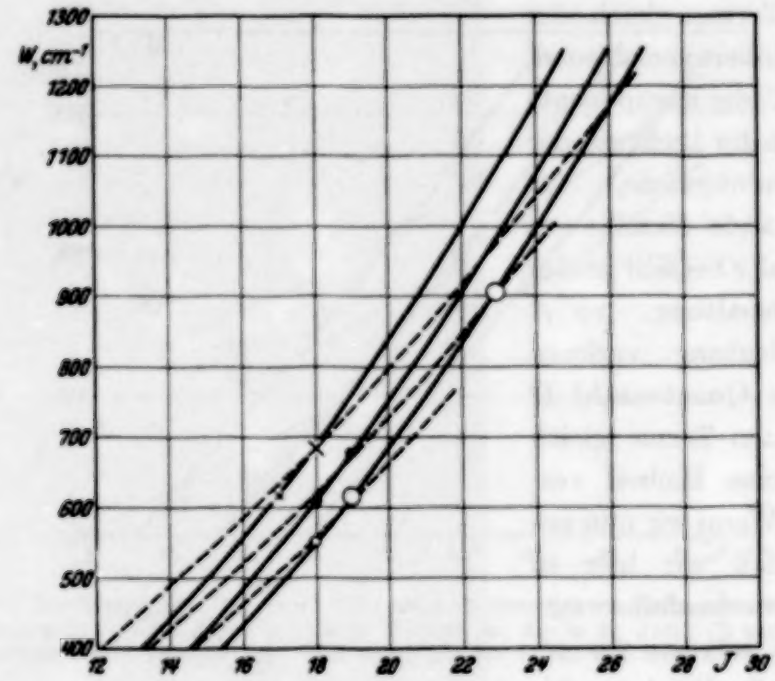


Fig. 9. Störung im $^3\Pi$-Niveau für $v' = 2$. Die störenden Niveaus (gestrichelte Linien) sind möglicherweise auch $^3\Pi$-Niveaus. Siehe Beischrift bei Fig. 7.

allgemeinen nur die Terme mit gleichem Σ einander stark stören. In der Tat sind bei den meisten anderen Überkreuzungen keine deutlich bemerkbaren Störungen vorhanden. Daß diese Störungen sich anders als die Störungen im $v' = 3$-Zustand verhalten, könnte mit einer besseren Annäherung des störenden Terms an Fall b zusammenhängen. In der Tat finden wir hier für die Konstante B der störenden Π-Terme etwa $B = 1{,}3$, während wir dort $B = 0{,}8$ fanden. Dies bedeutet, daß die Rotationsenergie hier viel größer als dort ist und der Fall b also besser erreicht ist. Im Fall b stören die Terme mit demselben J und K einander, was hier mit einer wichtigen Ausnahme der Fall zu sein scheint. Diese Ausnahme betrifft das Niveau Π_0 (23), das von dem hypothetischen, störenden Π_1-Niveau ganz zum Verschwinden gebracht wird. Wir könnten uns zwar durch die

Behauptung helfen, daß hier zufälligerweise die störenden Niveaus ganz genau denselben Energiewert haben; doch bleibt dies etwas willkürlich. In der Fig. 9 sind die gestörten $^3\Pi$-Niveaus und die eventuell störenden $^3\Pi$-Niveaus eingezeichnet, während die Fig. 10 die Photometerkurve der $2 \rightarrow 3$-Bande gibt.

Noch unbefriedigender ist die Lage bei $v' = 4$ und $v' = 1$. Bei $v' = 4$ scheint in dem Π_0-Zweig keine Unregelmäßigkeit vorzuliegen, es sei denn, daß der Zustand $J = 26$ etwas, aber sicher nicht sehr viel geschwächt ist. Im Π_1-Zweig ist $J = 27$ stark geschwächt, befindet sich aber an der richtigen Stelle. Das Niveau $J = 28$ hat sich mindestens verdoppelt, die totale Intensität ist zu groß. Im Π_2-Zweig tun sich, was die Intensität betrifft, keine Unregelmäßigkeiten hervor; das Niveau $J = 27$ ist aber über 0,8 cm^{-1} nach Rot verschoben.

Auch in $v' = 1$ befinden sich einige kleinere Unregelmäßigkeiten, die teilweise schon von Hulthén und Johansson und von Lindau erwähnt wurden. Wir fassen sie nicht immer in derselben Weise auf. Im Π_2-Zweig haben wir keine Störung mit Sicherheit nachweisen können. In Π_1 liegt

Fig. 10. Photometerkurve der $2 \rightarrow 3$-Bande. Die beigeschriebenen K'-Werte beziehen sich auf den Endzustand. Für die J-Werte der Anfangsniveaus gilt Π_2: $J = K'$, Π_1: $J = K' + 1$, Π_0: $J = K' + 2$, wo K' sich auf den Endzustand bezieht.

bei $J = 17$ ein Term mit normaler Intensität, aber über 0,7 cm^{-1} nach Violett verschoben. Außerdem kommt auf unseren Platten eine diffuse breite Linie vor, die über 0,9 cm^{-1} relativ zu der normalen Lage nach Rot verschoben ist. Bei $J = 22$ liegt die schwache Λ-Dublettkomponente auf ihrer normalen Stelle, die starke Λ-Dublettkomponente ist etwa über 0,4 cm^{-1} nach Violett verschoben. Daß nur eine der beiden Λ-Dublettkomponenten gestört ist, könnte auf eine hier auftretende Störung durch ein Σ-Niveau hinweisen. Im $^2\Pi_0$-Zweig tritt nur eine Unregelmäßigkeit auf, von der wir überdies nicht ganz sicher sind, inwieweit sie eine triviale Ursache hat. Bei $J = 21$ finden wir nämlich in zwei Banden drei Linien statt zwei, die 0,51 und 0,45 cm^{-1} auseinanderliegen. Überhaupt scheint es uns erwünscht, besonders die Störungen in $v' = 1$ und $v' = 4$ bei den mehr nach Rot liegenden Banden noch einmal zu studieren.

§ 6. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß wir bei unseren Banden den schon von Herzberg[1]) bei demselben studierten Isotopieeffekt noch einmal untersucht haben. Unsere Messungen können eine etwas größere Genauigkeit beanspruchen, da wir die Verschiebung der Banden in der zweiten Ordnung des großen Gitters gemessen, eine Nullinienformel statt einer Kantenformel benutzt haben und schließlich — da die Banden von uns analysiert sind — auch den Rotationsisotopieeffekt genau in Rechnung setzen konnten. Für die Rechnungen und eine ausführliche Diskussion sei auf Herzberg hingewiesen. Als experimentelle Verschiebung fanden wir für die Kanten der 1 → 0-Bande 34,33 cm^{-1} und bei der 2 → 0-Bande 64,78, während eine Berechnung mit Hilfe unserer Nullinienformel 34,59 bzw. 65,11 ergibt. Die berechneten Werte sind also nur 0,26 bzw. 0,33 zu groß, während Herzberg Unterschiede von 0,6 bzw. 1,4 gefunden zu haben meint[2]). Wir müssen also in Widerspruch mit Herzberg behaupten, daß nahezu innerhalb des Fehlers, den man in der befolgten Methode erwarten kann, die Atomgewichte der Stickstoffisotope sich wie 14 und 15 verhalten. Will man obigen Zahlen jedoch einige Realität zuschreiben, so wäre der Packungseffekt nicht mehr als 0,004.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

[1]) G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) 9, 43, 1930.

[2]) Es kommt uns vor, daß sich in Herzbergs Rechnungen ein trivialer Fehler eingeschlichen hat.

Über die Streuung und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch eine kleine Kugel.

Von **G. Beck** und **P. Wenzel** in Prag.

(Eingegangen am 19. Mai 1933.)

Es wird die Streuung und Absorption einer Lichtwelle durch eine kleine absorbierende Kugel berechnet und es wird der Versuch gemacht, das Resultat dieser Rechnung zur Diskussion der Streuung und Absorption durch Atome und Atomkerne heranzuziehen.

§ 1. Problemstellung. Zweck der vorliegenden Untersuchung ist es, einen Beitrag zur Diskussion der Experimente zu geben, welche in der letzten Zeit die Einwirkung elektromagnetischer Strahlung auf Atomkerne zugänglich gemacht haben. Diese Experimente haben zu dem überraschenden Resultat geführt, daß die Einwirkung harter γ-Strahlen auf schwere Kerne außerordentlich stark ist, derart, daß größenordnungsmäßig jedes Lichtquant, welches einen Kern trifft, zur Reaktion gelangt oder, mit anderen Worten, daß der pro Kern gerechnete Absorptionsquerschnitt für harte γ-Strahlen angenähert mit dem Kernquerschnitt $\pi \cdot R^2$ übereinstimmt[1]).

Eine befriedigende Interpretation dieser Erscheinung erfordert eine detaillierte Beschreibung der durch die Strahlung im Kerninneren hervorgerufenen Vorgänge. Mit Sicherheit kann darüber einstweilen nur gesagt werden, daß das Verhalten der schweren, positiven Kernbestandteile allein jedenfalls zur Deutung des Effektes nicht ausreicht und daß deshalb offenbar wesentlich auf das Verhalten der negativen im Kern befindlichen Ladungen Bezug genommen werden muß[2]), welches bekanntlich mit Hilfe der heute zur Verfügung stehenden Methoden nicht mehr beschreibbar ist.

Wir können uns indessen einen qualitativen Überblick über die zur Diskussion stehenden Fragen verschaffen, indem wir — anstatt nach den Vorgängen im Kerninneren zu fragen — uns darauf beschränken, die möglichen Änderungen zu diskutieren, welche eine ebene elektromagnetische Welle durch ein kleines Hindernis erfahren kann. Diese Möglichkeit beruht wesentlich darauf, daß die Wellenlänge der einfallenden Strahlung stets

---

[1]) C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930; G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 345, 1930; L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931; Naturwissensch. **19**, 775, 1931; L. H. Gray u. G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 662, 1932.

[2]) L. Landau, Naturwissensch. **18**, 1112, 1930.

sehr groß gegen die Dimensionen der Kerne ist und daß darum die auftretenden Effekte nur in sehr geringem Maße von den strukturellen Einzelheiten des Kernbaues abhängen können. Wir dürfen uns deshalb damit begnügen, einen Kern als homogenes Kügelchen vom Radius R, der Dielektrizitätskonstante ε und der „Leitfähigkeit" σ anzusehen und zu untersuchen, wie sich ein derartiges Kügelchen im Felde einer elektromagnetischen Welle großer Wellenlänge gemäß der Maxwellschen Elektrodynamik verhält. Der Behandlung unseres Problems können wir dann die von Mie[1]) und Debye[2]) ausgearbeiteten Lösungsmethoden zugrunde legen, welche hier nur insoweit eine etwas modifizierte Darstellung erfahren, als dies notwendig erscheint, um die Analogie mit den Methoden deutlich hervortreten zu lassen, welche sich bei der Behandlung der Streuung und Einfangung von Korpuskularstrahlen als vorteilhaft erwiesen haben[3]).

Um die Anwendbarkeit der hier gewählten Behandlung zu untersuchen, werden wir in § 6 das Verhalten einer kleinen, leitenden, dielektrischen Kugel zunächst mit dem — aus der quantentheoretischen Dispersionstheorie[4]) genau bekannten — Verhalten eines Atoms im Strahlungsfeld vergleichen und dabei sehen, daß sie wenigstens im Falle eines Atoms sehr wohl in der Lage ist, einen ersten orientierenden Überblick über die auftretenden Erscheinungen zu geben und gleichzeitig die kleinen, von der sogenannten Strahlungsrückwirkung herrührenden Effekte zu übersehen, welche der rein mechanischen Behandlungsweise nicht zugänglich sind.

§ 2. Die Mie-Debyesche Lösung der Maxwellschen Gleichungen. Für das Folgende wird es sich als zweckmäßig erweisen, die Maxwellschen Gleichungen in der symmetrischen Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{\sigma}{c}\mathfrak{E}; \quad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0 \\ \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= -\frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} - \frac{\tau}{c}\mathfrak{H}; \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

zugrunde zu legen, oder nachdem wir uns hier nur für zeitlich periodische Lösungen

$$\mathfrak{E} = E \cdot e^{i\omega t}; \quad \mathfrak{H} = H \cdot e^{i\omega t}$$

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.
[2]) P. Debye, ebenda **30**, 57, 1909.
[3]) Vgl. etwa G. Beck, Kernbau und Quantenmechanik. Handb. d. Radiologie VI/1, Leipzig 1933.
[4]) H. Kramers u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 601, 1925.

interessieren,

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot} H &= \left(\frac{i\omega\varepsilon}{c}+\frac{\sigma}{c}\right)\cdot E, \quad \operatorname{div} H = 0,\\ \operatorname{rot} E &= -\left(\frac{i\omega\mu}{c}+\frac{\tau}{c}\right)\cdot H, \quad \operatorname{div} E = 0. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die „magnetische Leitfähigkeit" τ ist dann jeweils nachträglich gleich Null zu setzen.

Wir fragen nun nach den Komponenten E_r, E_ϑ, E_φ, H_r, H_ϑ, H_φ der Feldvektoren, welche sich auf ein orthogonales Koordinatensystem beziehen, dessen drei Achsen in jedem Punkte des Raumes mit den Richtungen dr, $d\vartheta$ und $d\varphi$ eines Polarkoordinatensystems zusammenfallen. Die allgemeine Lösung von (2) läßt sich dann linear aus zwei Partikularlösungen zusammensetzen, die aus je einem der gewöhnlichen Schwingungsgleichung genügenden Potential Π_1 bzw. Π_2 durch bloße Differentiation herleitbar sind:

$$\left.\begin{aligned} \triangle\,\Pi_{1,2} + k^2\,\Pi_{1,2} &= 0,\\ k^2 &= \left(\frac{i\omega\varepsilon}{c}+\frac{\sigma}{c}\right)\left(-\frac{i\omega\mu}{c}-\frac{\tau}{c}\right). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$$\left.\begin{aligned} E_{1r} &= \frac{\partial^2(r\Pi_1)}{\partial r^2} + k^2 r\Pi_1, & E_{2r} &= 0,\\ E_{1\vartheta} &= \frac{1}{r}\frac{\partial^2(r\Pi_1)}{\partial\vartheta\cdot\partial r}, & E_{2\vartheta} &= -\left(\frac{i\omega\mu}{c}+\frac{\tau}{c}\right)\frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial(r\Pi_2)}{\partial\varphi},\\ E_{1\varphi} &= \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial^2(r\Pi_1)}{\partial\varphi\,\partial r}, & E_{2\varphi} &= \left(\frac{i\omega\mu}{c}+\frac{\tau}{c}\right)\frac{1}{r}\frac{\partial(r\Pi_2)}{\partial\vartheta},\\ H_{1r} &= 0, & H_{2r} &= \frac{\partial^2(r\Pi_2)}{\partial r^2} + k^2 r\Pi_2,\\ H_{1\vartheta} &= \left(\frac{i\omega\varepsilon}{c}+\frac{\sigma}{c}\right)\frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial(r\Pi_1)}{\partial\varphi}, & H_{2\vartheta} &= \frac{1}{r}\frac{\partial^2(r\Pi_2)}{\partial\vartheta\cdot\partial r},\\ H_{1\varphi} &= -\left(\frac{i\omega\varepsilon}{c}+\frac{\sigma}{c}\right)\frac{1}{r}\frac{\partial(r\Pi_1)}{\partial\vartheta}, & H_{2\varphi} &= \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial^2(r\Pi_2)}{\partial\varphi\,\partial r}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die allgemeine Lösung für die hierin auftretenden Potentiale ist dabei nach (3) in bekannter Weise durch

$$\Pi = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{l}(kr)^{-1/2}\cdot C_{l+1/2}(kr)\cdot P_l^{(m)}(\cos\vartheta) \cdot\{a_{l,m}\cos m\varphi + b_{l,m}\sin m\varphi\} \tag{5}$$

gegeben. $P_l^{(m)}(\cos\vartheta)$ stellen in üblicher Weise die Kugelfunktionen dar,

$$C_{l+1/2}(x) = c_{1,l}\cdot J_{l+1/2}(x) + c_{2,l}\cdot Y_{l+1/2}(x)$$

Lösungen der Besselschen Differentialgleichung, welche vermöge

$$J_{l+1/2}(x) = \frac{1}{2}\{H^{(1)}_{l+1/2}(x) + H^{(2)}_{l+1/2}(x)\},$$

$$Y_{l+1/2}(x) = -\frac{i}{2}\{H^{(1)}_{l+1/2}(x) - H^{(2)}_{l+1/2}(x)\}$$

auch durch die Hankelschen Funktionen ausgedrückt werden können; $a_{l,m}$, $b_{l,m}$, $c_{1,l}$ und $c_{2,l}$ sind willkürliche Konstante.

Die Komponenten der Feldstärken ergeben sich durch Einsetzen von (5) in (4). Insbesondere erhalten wir für die r-Komponenten unter Beachtung von (3) Ausdrücke der Gestalt

$$E_r, H_r = \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=0}^{l}\left(\frac{r}{k}\right)^{1/2}\frac{l(l+1)}{r^2}\,\mathcal{C}_{l+1/2}(kr)\cdot P_l^{(m)}(\cos\vartheta)$$
$$\cdot\{a_{l,m}\cos m\varphi + b_{l,m}\sin m\varphi\}. \qquad (6)$$

Die aus Π_1 entspringenden Lösungen nennen wir die „elektrischen", die zu Π_2 gehörigen die „magnetischen" Partikularlösungen.

§ 3. Die Zerlegung der ebenen Welle. Wir wollen nun eine ebene elektromagnetische Welle durch die oben gewonnenen Partikularlösungen ausdrücken. Nehmen wir insbesondere an, die betrachtete Welle schreite in Richtung der z-Achse fort und sei in der x-Richtung polarisiert,

$$E_x = e^{ikz}, \quad H_y = -e^{ikz}, \quad E_y = E_z = H_x = H_z = 0, \qquad (7)$$

so wird in unseren Koordinaten

$$E_r = e^{ikr\cos\vartheta}\sin\vartheta\cos\varphi, \quad H_r = -e^{ikr\cos\vartheta}\sin\vartheta\sin\varphi,$$
$$E_\vartheta = e^{ikr\cos\vartheta}\cos\vartheta\cos\varphi, \quad H_\vartheta = -e^{ikr\cos\vartheta}\cos\vartheta\sin\varphi,$$
$$E_\varphi = e^{ikr\cos\vartheta}\sin\varphi, \qquad H_\varphi = -e^{ikr\cos\vartheta}\cos\varphi.$$

Unter Benutzung der Rayleighschen Beziehung

$$e^{ikr\cos\vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l(2l+1)\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,(kr)^{-1/2}J_{l+1/2}(kr)\,P_l(\cos\vartheta)$$

gewinnt man nun leicht für die r-Komponenten

$$\left.\begin{aligned} E_r &= \sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1}(2l+1)\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,(kr)^{-3/2}J_{l+1/2}(kr)\,P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\cos\varphi, \\ H_r &= \sum_{l=1}^{\infty} i^{l+1}(2l+1)\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,(kr)^{-3/2}J_{l+1/2}(kr)\,P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\sin\varphi \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

und daraus durch Vergleich der Koeffizienten von (5), (6) und (8)

$$\left.\begin{aligned} r\Pi_1 &= \frac{1}{k^2}\sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1}\,\frac{2l+1}{l(l+1)}\cdot\psi_l(kr)\cdot P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\cos\varphi,\\ r\Pi_2 &= \frac{1}{k^2}\sum_{l=1}^{\infty} i^{l+1}\,\frac{2l+1}{l(l+1)}\cdot\psi_l(kr)\cdot P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\sin\varphi \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

mit der Abkürzung

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,x\,J_{l+1/2}(x) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,x\,\{H^{(1)}_{l+1/2}(x) + H^{(2)}_{l+1/2}(x)\}$$
$$= \frac{1}{2}\{\zeta_l^{(+)}(x) + \zeta_l^{(-)}(x)\} = \psi_l(x). \tag{10}$$

Die Funktionen $\psi_l(x)$ entsprechen stehenden Schwingungen, welche sich aus den ein- bzw. auslaufenden Kugelwellen $\zeta_l^{(+)}(x)$ bzw. $\zeta_l^{(-)}(x)$ zusammensetzen.

Wir haben nun jede einzelne Partialwelle der Entwicklung (9) gesondert zu betrachten. Um uns eine Vorstellung vom Verhalten der für uns in Frage kommenden Partikularlösungen im Koordinatenursprung zu bilden, berechnen wir für jede Partialwelle in diesem Punkt die elektrische bzw. magnetische Energiedichte

$$\alpha = \lim_{\tau\to 0}\frac{\int_\tau |E|^2\,d\tau}{\int_\tau d\tau}, \qquad \beta = \lim_{\tau\to 0}\frac{\int_\tau |H|^2\,d\tau}{\int_\tau d\tau}.$$

Es ergibt sich so für die elektrischen Partialwellen

l	1	2	3
α	1	$\frac{1}{10}(kr)^2$	$\frac{2}{525}(kr)^4$
β	$\frac{1}{10}(kr)^2$	$\frac{1}{210}(kr)^4$	$\frac{1}{9450}(kr)^6$

und für die magnetischen

l	1	2	3
α	$\frac{1}{10}(kr)^2$	$\frac{1}{210}(kr)^4$	$\frac{1}{9450}(kr)^6$
β	1	$\frac{1}{10}(kr)^2$	$\frac{2}{525}(kr)^4$

Man erkennt, daß nur die Partialwellen niedrigster Ordnung einen merklichen Beitrag zum Feld in der unmittelbaren Umgebung des Koordinatenursprungs liefern. In der Quantentheorie ist es nun zuweilen zweckmäßig, dem oben besprochenen rein klassischen Formalismus eine Interpretation zu geben, welche von der weitgehenden Analogie dieses Formalismus mit der Behandlung materieller Teilchen Gebrauch macht und der Lichtquantenvorstellung Rechnung trägt. Zu diesem Zweck sehen wir unsere elektromagnetische Welle als Repräsentantin eines Schwarmes von Lichtquanten an, deren Anzahl durch die Intensität der Welle festgelegt wird. In dieser Interpretation entspricht dann eine der oben gewonnenen Partialwellen l-ter Ordnung Lichtquanten, welche in bezug auf den Koordinatenursprung den Drehimpuls $l \cdot \frac{h}{2\pi}$ besitzen. Allerdings liegen im Falle von Strahlung die Verhältnisse etwas anders als im Falle materieller Teilchen, sobald wir genauer auf die Einzelheiten eingehen. So enthält z. B. unsere ebene Welle keine „Lichtquanten vom Drehimpuls Null" und die Rolle der „zentral einfallenden Partikeln" fällt hier der Partialwelle erster Ordnung zu[1]).

Die Möglichkeit für unsere Interpretation auf Grund der Lichtquantenvorstellung ergibt sich daraus, daß sich die Intensitäten der einzelnen Partialwellen additiv zusammensetzen, wie man sich leicht auf Grund der Orthogonalitätsrelationen

$$\int \{\mathfrak{E}^{(l)}\,\overline{\mathfrak{E}^{(l')}} + \mathfrak{H}^{(l)}\,\overline{\mathfrak{H}^{(l')}}\}\,\mathrm{d}\tau = 0 \quad \text{für} \quad l \neq l' \tag{11}$$

überzeugt. Die etwas umständliche Verifikation dieser Beziehung, welche sich auf Grund bekannter Sätze über die Kugelfunktionen geben läßt, möge hier übergangen werden.

Wir fragen nun nach der Anzahl derjenigen Teilchen, welche in der Partialwelle l-ter Ordnung laufen. Um diese Anzahl zu berechnen, zerlegen wir in (9) jeweils die erste Partialwelle in großer Entfernung vom Ursprung gemäß der asymptotischen Entwicklung

$$\psi_l(x) = \tfrac{1}{2}\{\zeta_l^{(-)}(x) + \zeta_l^{(+)}(x)\} \to \tfrac{1}{2}\left(e^{-i\left(x-\frac{l+1}{2}\pi\right)} + e^{+i\left(x-\frac{l+1}{2}\pi\right)}\right)$$

[1]) Wir verdanken einer liebenswürdigen Mitteilung von Herrn Prof. N. Bohr den Hinweis, daß die Zuordnung eines Drehimpulses zu einer Partialwelle sowohl im Falle von Strahlung als auch im Falle von materiellen Teilchen nur sinnvoll ist, solange wir uns — wie dies im folgenden stets der Fall sein wird — auf die Betrachtung einer von außen ungestörten Welle beschränken. Lassen wir aber etwa ein Lichtquant irgendwo absorbieren, so wird durch den Absorptionsvorgang unsere Kenntnis des Drehimpulses zerstört.

in eine ein- und eine auslaufende Welle. Die Intensität etwa der auslaufenden Welle bestimmt sich dann durch das über die unendlich ferne Kugel zu erstreckende Integral

$$q_l = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left(|E_\vartheta^{(-)}|^2 + |E_\varphi^{(-)}|^2 \right) r^2 \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi, \tag{12}$$

wobei jeweils die Komponenten $E_\vartheta^{(-)}$ und $E_\varphi^{(-)}$ nach (4) aus dem zur auslaufenden Welle gehörigen Potential zu bilden sind und von der im leeren Raum, $\varepsilon = \mu = 1$, $\sigma = \tau = 0$, asymptotisch gültigen Beziehung $|E_\vartheta| = |H_\varphi|$, $|E_\varphi| = |H_\vartheta|$ Gebrauch gemacht wurde. q_l hat dann die Dimension eines Querschnitts und gibt diejenige Fläche an, durch welche ebenso viele Teilchen der ebenen Welle eintreten, als in der ersten Partialwelle vorhanden sind. Die Auswertung von (12), welche hier wieder im einzelnen übergangen werden möge, ergibt für die l-te elektrische und magnetische Partialwelle je

$$q_l = \frac{2l+1}{2} \frac{\lambda^2}{4\pi} \tag{13}$$

wobei die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ gesetzt ist. (13) stimmt wesentlich mit der von Mott für materielle Teilchen angegebenen Beziehung[1])

$$q_l = (2l+1) \frac{\lambda^2}{4\pi}$$

überein, nur erscheinen die in l-ter Ordnung laufenden Teilchen in unserem Falle zu gleichen Teilen auf die elektrische und magnetische Partialwelle aufgeteilt.

§ 4. Streuung an einer dielektrischen Kugel. Wir wollen nun die Veränderung untersuchen, welche unsere Welle erleidet, wenn sich im Koordinatenursprung eine kleine dispergierende und absorbierende Kugel befindet, deren Radius im folgenden durchwegs als klein gegenüber der Wellenlänge der einfallenden Strahlung vorausgesetzt werden soll, $\lambda \gg 2\pi R$. Die unser Problem beschreibende, reguläre Lösung von (2) besteht dann im Innern der kleinen Kugel aus einer regulären Lösung (5), im ladungsfreien Außenraum setzt sie sich aus der einfallenden ebenen Welle (9) und aus einem System auslaufender Streuwellen zusammen. Die Koeffizienten der Lösung im Innern der Kugel und der Streuwelle bestimmen sich dann aus der Grenzbedingung am Rande der Kugel, nach welcher die Tangentialkomponenten der elektrischen und magnetischen Feldstärke die Grenzfläche stetig durchsetzen müssen.

---

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 228, 1931.

Nach dem Gesagten ergibt sich, daß wir für die Lösung im Innenraum der Kugel den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} {}_r\Pi_1^i &= \frac{1}{k_i^2}\sum_{l=1}^{\infty} A_l^i \cdot \psi_l(k_i r)\cdot P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\cdot\cos\varphi, \\ {}_r\Pi_2^i &= \frac{1}{k_i^2}\sum_{l=1}^{\infty} B_l^i \cdot \psi_l(k_i r)\cdot P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\cdot\sin\varphi \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

mit

$$k_i^2 = \left(\frac{i\omega\varepsilon}{c}+\frac{\sigma}{c}\right)\cdot\left(-\frac{i\omega\mu}{c}-\frac{\tau}{c}\right)$$

zu wählen haben. Im Außenraum hingegen setzt sich die Lösung aus (9)

$$\left.\begin{aligned} {}_r\Pi_1^e &= \frac{1}{k^2}\sum_{l=1}^{\infty} A_l^e \cdot \psi_l(kr)\cdot P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\cdot\cos\varphi \quad \left(A_l^e = i^{l-1}\frac{2l+1}{l(l+1)}\right), \\ {}_r\Pi_2^e &= \frac{1}{k^2}\sum_{l=1}^{\infty} B_l^e \cdot \psi_l(kr)\cdot P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\cdot\sin\varphi \quad \left(B_l^e = i^{l+1}\frac{2l+1}{l(l+1)}\right) \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und aus der Streuwelle[1])

$$\left.\begin{aligned} {}_r\Pi_1^s &= \frac{1}{k^2}\sum_{l=1}^{\infty} A_l^s \cdot \zeta_l(kr)\cdot P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\cdot\cos\varphi, \\ {}_r\Pi_2^s &= \frac{1}{k^2}\sum_{l=1}^{\infty} B_l^s \cdot \zeta_l(kr)\cdot P_l^{(1)}(\cos\vartheta)\cdot\sin\varphi, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

mit $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ zusammen.

Die unbekannten Koeffizienten A_l^s, B_l^s, A_l^i, und B_l^i lassen sich dann dadurch ermitteln, daß wir für jeden Index l an der Grenzfläche $r = R$ die Randbedingungen

$$\left.\begin{aligned} E_\vartheta^i &= E_\vartheta^e + E_\vartheta^s, & H_\vartheta^i &= H_\vartheta^e + H_\vartheta^s, \\ E_\varphi^i &= E_\varphi^e + E_\varphi^s, & H_\varphi^i &= H_\varphi^e + H_\varphi^s \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

befriedigen. Es ergibt sich so

$$\left.\begin{aligned} A_l^s &= -A_l^e \frac{\psi_l'(Np)\cdot\psi_l(p) - \frac{N_e}{N}\psi_l(Np)\cdot\psi_l'(p)}{\psi_l'(Np)\cdot\zeta_l(p) - \frac{N_e}{N}\psi_l(Np)\cdot\zeta_l'(p)}, \\ B_l^s &= -B_l^e \frac{\psi_l'(Np)\cdot\psi_l(p) - \frac{N_m}{N}\psi_l(Np)\cdot\psi_l'(p)}{\psi_l'(Np)\cdot\zeta_l(p) - \frac{N_m}{N}\psi_l(Np)\cdot\zeta_l'(p)}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

[1]) Zur Vereinfachung schreiben wir im weiteren jeweils $\zeta_l(x)$ an Stelle von $\zeta_l^{(-)}(x)$.

$$\left.\begin{aligned} A_l^i &= A_l^e \cdot N \frac{\psi_l'(p)\,\zeta_l(p) - \psi_l(p)\cdot\zeta_l'(p)}{\psi_l'(Np)\cdot\zeta_l(p) - \frac{N_e}{N}\,\psi_l(Np)\cdot\zeta_l'(p)}, \\ B_l^i &= B_l^e \cdot N \frac{\psi_l'(p)\cdot\zeta_l(p) - \psi_l(p)\cdot\zeta_l'(p)}{\psi_l'(Np)\cdot\zeta_l(p) - \frac{N_m}{N}\,\psi_l(Np)\cdot\zeta_l'(p)} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} N_e &= \varepsilon - \frac{i\sigma}{\omega}, & N_m &= \mu - \frac{i\tau}{\omega}, \\ N &= \frac{k_i}{k} = \sqrt{N_e \cdot N_m}, & p &= k\cdot R = \frac{2\pi R}{\lambda} \ll 1. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Mit Hilfe der in (15) eingeführten Koeffizienten A_l^e und B_l^e können wir nun noch den Einfallsquerschnitt (13) ausdrücken

$$q_l = 2\,\frac{l^2(l+1)^2}{2l+1}\cdot\frac{\lambda^2}{4\pi}\cdot\left\{\begin{matrix} |\tfrac{1}{2}A_l^e|^2 \\ |\tfrac{1}{2}B_l^e|^2 \end{matrix}\right\}. \tag{21}$$

Ebenso erhalten wir für die Anzahl der in l-ter Ordnung gestreuten Teilchen den Streuquerschnitt

$$q_l^* = 2\,\frac{l^2(l+1)^2}{2l+1}\cdot\frac{\lambda^2}{4\pi}\cdot\left\{\begin{matrix} |A_l^*|^2 \\ |B_l^*|^2 \end{matrix}\right\}. \tag{22}$$

Der Bruchteil der in l-ter Ordnung einfallenden Teilchen, welcher absorbiert wird, ist durch

$$\alpha_l = \frac{|\tfrac{1}{2}A_l^e|^2 - |\tfrac{1}{2}A_l^e + A_l^*|^2}{|\tfrac{1}{2}A_l^e|^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{|\tfrac{1}{2}B_l^e|^2 - |\tfrac{1}{2}B_l^e + B_l^*|^2}{|\tfrac{1}{2}B_l^e|^2} \tag{23}$$

gegeben, so daß der Absorptionsquerschnitt durch $\alpha_l \cdot q_l$ dargestellt wird.

Wir sehen nun zunächst von Absorptionsprozessen ab, $\sigma = \tau = 0$, und nehmen überdies $\mu = 1$ an[1]). Die von unserer dielektrischen Kugel gestreute kohärente Strahlung ist dann in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante ε zu diskutieren. Die Dielektrizitätskonstante läßt sich dann noch in bekannter Weise durch die Polarisierbarkeit unserer Kugel ausdrücken

$$\varepsilon = \frac{1+2\gamma}{1-\gamma}, \tag{24}$$

wenn $\gamma/(4\pi/3)$ die Polarisierbarkeit pro Volumeneinheit angibt.

[1]) Der Fall $\varepsilon = 1$, μ beliebig ergibt sich wegen der Symmetrie der Gleichungen (4) einfach durch Vertauschung von elektrischen und magnetischen Partialwellen, der allgemeine Fall $\varepsilon \neq 1$, $\mu \neq 1$, soweit er für uns von Interesse ist, läßt sich auf Grund der beiden Grenzfälle übersehen.

Wir haben nun in (20) $N_m = 1$, $N_e = \varepsilon$, $N = \sqrt{\varepsilon}$ zu setzen und unterscheiden folgende Spezialfälle:

Fall a. $N \cdot p \ll 1$. Dieser Fall entspricht einer schwach polarisierbaren Kugel, $\gamma < 1$. Wir können die in (18) auftretenden Funktionen nach dem kleinen Argument p bzw. $N \cdot p$ entwickeln und erhalten bis auf Größen der Ordnung p^3 genau[1])

$$\left.\begin{aligned} A_1^* &= i p^3 \cdot \frac{1 - N^2}{2 + N^2}, \quad A_2^* = A_3^* = \cdots = 0, \\ B_1^* &= B_2^* = \cdots = 0. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Es wird somit nur die elektrische Partialwelle erster Ordnung merklich gestreut. Unter Beachtung von (20), (21) und (24) ergibt sich für den gesamten Streuquerschnitt Q^* in unserem Fall

$$Q^* = q_1^* = \frac{8\pi}{3} R^2 \left(\frac{2\pi R}{\lambda}\right)^4 \cdot \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)^2 = \frac{8\pi}{3} R^2 \cdot \left(\frac{2\pi R}{\lambda}\right)^4 \cdot \gamma^2. \tag{26}$$

Dies ist die Rayleighsche Streuformel, gemäß welcher die kohärente Streustrahlung der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional ist und mit dem Quadrat der Polarisierbarkeit ansteigt.

Fall b. $N \cdot p \sim 1$. Durch Entwicklung von (18) nach der kleinen Größe p erhalten wir für die Streukoeffizienten erster Ordnung

$$\left.\begin{aligned} A_1^* &= \frac{i}{2} p^3 \frac{p \cdot \psi_1'(Np) - 2N \cdot \psi_1(Np)}{p \cdot \psi_1'(Np) + N \cdot \psi_1(Np)}, \\ B_1^* &= -\frac{i}{2} p^3 \frac{Np \cdot \psi_1'(Np) - 2\psi_1(Np)}{Np \cdot \psi_1'(Np) + \psi_1(Np)}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Charakteristisch für diesen Fall ist es, daß für bestimmte Werte von $N \cdot p$ einer der in (27) auftretenden Nenner verschwinden kann. Sehen wir aber zunächst von der Umgebung dieser Nullstellen ab, so gilt näherungsweise

$$A_1^* \cong -ip^3$$

und B_1^* wird von derselben Größenordnung wie A_1^*. Die Streukoeffizienten höherer Ordnung hingegen verschwinden in dieser Näherung wiederum. Für den Streuquerschnitt ergibt sich daher größenordnungsmäßig

$$Q^* \sim 2 \frac{8\pi}{3} R^2 \cdot \left(\frac{2\pi R}{\lambda}\right)^4. \tag{28}$$

---

[1]) Die niedrigste Ordnung der in (10) eingeführten Funktionen, welche bei der Rechnung zu verwenden sind, lautet explizit

$$\psi_1(x) = \frac{\sin x}{x} - \cos x \sim \frac{x^3}{3},$$

$$\zeta_1(x) = -\frac{e^{-ix}}{ix} - e^{-ix} \sim -\frac{1}{ix}.$$

An der Streuung ist dabei sowohl die elektrische wie auch die magnetische Partialwelle erster Ordnung merklich beteiligt.

In der Umgebung der Nullstellen des Nenners in (27) versagt die angegebene Näherung und wir haben die Entwicklung von (18) noch um zwei Schritte weiter zu treiben, um die Verhältnisse übersehen zu können,

$$\left.\begin{aligned} A_1^* &= -\frac{\frac{3}{2}\left\{\psi_1'(Np)\cdot\frac{p^3}{3} - N\cdot\psi_1(Np)\cdot\frac{2p}{3}\right\}}{i\left\{\psi_1'(Np)\cdot\left(\frac{1}{p}+\frac{p}{2}\right) - N\cdot\psi_1(Np)\cdot\left(-\frac{1}{p^2}+\frac{1}{2}\right)\right\} + \left\{\psi_1'(Np)\cdot\frac{p^3}{3} - N\cdot\psi_1(Np)\cdot\frac{2p}{3}\right\}}, \\ B_1^* &= +\frac{\frac{3}{2}\left\{N\cdot\psi_1'(Np)\cdot\frac{p^2}{3} - \psi_1(Np)\cdot\frac{2p}{3}\right\}}{i\left\{N\cdot\psi_1'(Np)\cdot\left(\frac{1}{p}+\frac{p}{2}\right) - \psi_1(Np)\cdot\left(-\frac{1}{p^2}+\frac{1}{2}\right)\right\} + \left\{N\cdot\psi_1'(Np)\cdot\frac{p^3}{3} - \psi_1(Np)\cdot\frac{2p}{3}\right\}}. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Nach (29) erreichen die Ausdrücke A_1^* bzw. B_1^* ein scharfes Maximum, wenn jeweils der im Nenner stehende Imaginärteil verschwindet, und nehmen dabei den Maximalwert $A_1^* = -\frac{3}{2} = -A_1^e$ bzw. $B_1^* = \frac{3}{2} = -B_1^e$ an. Diese Maxima entsprechen einer Resonanz zwischen einer einfallenden Partialwelle und einer entsprechenden elektromagnetischen Eigenschwingung unserer Kugel. Im hier speziell betrachteten Fall einer Resonanz erster Ordnung beträgt der Streuquerschnitt im Resonanzmaximum

$$q_{1\,\max}^* = 4\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{\lambda^2}{4\pi}, \quad (30)$$

übertrifft also den Einfallsquerschnitt q_1 der in Frage kommenden Partialwelle um das Vierfache[1]).

Die Bedingung für das Eintreten von Resonanz können wir direkt aus (29) entnehmen. Für die erste elektrische Partialwelle lautet sie

$$\frac{\psi_1'(Np)}{\psi_1(Np)} = -\frac{N}{p}\cdot\frac{1-\frac{p^2}{2}}{1+\frac{p^2}{2}},$$

für die erste magnetische Partialwelle

$$\frac{\psi_1'(Np)}{\psi_1(Np)} = -\frac{1}{Np}\cdot\frac{1-\frac{p^2}{2}}{1+\frac{p^2}{2}}.$$

[1]) Dieser Umstand erscheint vom Standpunkt des korpuskularen Bildes etwas paradox, bedeutet aber keineswegs etwa eine Verletzung der Bilanz für die Teilchenzahl. Als Streustrahlung gelangt nämlich nicht eine einzige Partialwelle zur Beobachtung, sondern eine aus der einfallenden Welle und der gestreuten Partialwelle zusammengesetzte Interferenzerscheinung.

Auf Grund von (19) überzeugt man sich leicht, daß an den Resonanzstellen auch die Amplitude der elektromagnetischen Schwingung im Inneren der Kugel ein scharfes Maximum erreicht. Diese Stellen sind daher ganz analog den virtuellen Quantenzuständen eines Teilchens im Bereich einer Potentialmulde, sie erscheinen jedoch in unserem Falle wesentlich schärfer ausgeprägt. Für die Halbwertsbreite der Streuamplitude, $\Delta\omega = -\omega \cdot \frac{\Delta p}{p}$, innerhalb welcher (29) auf die Hälfte des Maximalbetrages sinkt, ergibt sich nämlich

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \sim \frac{p^3}{N^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta\omega}{\omega} \sim \frac{p}{N^2}. \tag{31}$$

Entsprechendes gilt, mutatis mutandis, für die Streuwellen höherer Ordnung, welche hier aber außer Betracht gelassen werden mögen.

Fall c. $N \cdot p \gg 1$. Dieser Fall entspricht extrem hohen Werten der Dielektrizitätskonstante, welche nach (24) für $\gamma \to 1$ auftreten. Die Verhältnisse unterscheiden sich vom Fall b nur insofern, als hier die Resonanzstellen mit wachsendem N immer näher aneinanderrücken, so daß bei endlichem Frequenzintervall der einfallenden Strahlung schließlich über eine große Zahl von Resonanzstellen zu mitteln ist. Da dabei die Partialwellen aller Ordnungen affiziert werden, kann die Streuung in diesem Falle beträchtliche Werte annehmen. Für uns ist dieser Fall indessen hier nicht von Interesse.

Fall d. N imaginär. Wird $\gamma > 1$, so nimmt nach (24) ε negative Werte an und der Brechungsindex N wird imaginär. Entsprechen die bisher betrachteten Fälle der Bewegung eines materiellen Teilchens innerhalb einer Potentialmulde, so können wir die Verhältnisse bei imaginärem Brechungsindex mit dem Eindringen eines materiellen Teilchens in eine Potentialschwelle vergleichen.

Solange $|N \cdot p| \gtrsim 1$ ist, können wir die Streukoeffizienten wiederum aus (27) entnehmen. An der Streuung sind die beiden Partialwellen erster Ordnung beteiligt und der Streuquerschnitt wird von der Größenordnung (28). Ist hingegen $|N \cdot p| \ll 1$, so können wir wiederum die Entwicklung (25) benutzen. An der Streuung nimmt dann nur die elektrische Partialwelle erster Ordnung teil und wir erhalten für den Streuquerschnitt wie in (26)

$$Q^* = \frac{8\pi}{3} R^2 \left(\frac{2\pi R}{\lambda}\right)^4 \cdot \gamma^2. \tag{32}$$

Bemerkenswert an (32) ist es, daß für $\gamma > 1$ der Streuquerschnitt wiederum monoton ansteigt, quadratisch in der Polarisierbarkeit. (32) gilt indessen

nur in merklicher Entfernung von der Nullstelle des Nenners in $\gamma = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$, also nur für *nicht zu große Werte* von γ.

In der Umgebung von $\varepsilon = -2$ besitzt die elektrische Partialschwingung erster Ordnung wiederum eine Resonanzstelle, welche wir mit Hilfe von (29) untersuchen können. Das Resonanzmaximum (30) erreicht die Streuung bei

$$\varepsilon_{res} = -2\,(1 - 1{,}2 \cdot p^3), \quad \text{d. h.} \quad \gamma_{res} \cong \frac{3}{2{,}4 \cdot p^3} \tag{33}$$

und nimmt bei extrem hohen Werten der Polarisierbarkeit wieder ab. Die Resonanzstelle (33) hat zur Folge, daß die Beziehung (32) nur solange gültig ist, solange γ merklich unterhalb von γ_{res} liegt. Bei Annäherung an diesen Wert nimmt der Streuquerschnitt schneller zu als mit dem Quadrat der Polarisation.

§ 5. Absorption in einer kleinen Kugel. Wir nehmen nun an, unsere Kugel besitze eine endliche Leitfähigkeit σ, und untersuchen auf Grund der oben gewonnenen Beziehung (23) die Abhängigkeit der Absorption von dieser Größe. Zu diesem Zweck haben wir wieder die vier oben unterschiedenen Fälle gesondert zu behandeln.

Nach (20) ergibt sich zunächst $N_m = 1$, $N_e = \varepsilon - \frac{i\sigma}{\omega}$, $N = \sqrt{\varepsilon - \frac{i\sigma}{\omega}}$, der Brechungsindex N wird somit komplex. Setzen wir $N = n - i \cdot m$, so ergeben sich für n und m die Bedingungen

$$\varepsilon = n^2 - m^2, \qquad \frac{\sigma}{\omega} = 2 \cdot n \cdot m, \tag{34}$$

welche erkennen lassen, daß im allgemeinen $n > m$ ist. Nur wenn $\frac{\sigma}{\omega} \gg \varepsilon$ wird, resultiert $n \cong m \cong \sqrt{\frac{\sigma}{\omega}}$.

Beschränken wir uns auf den Fall, daß die Streukoeffizienten (18) sehr klein gegen die entsprechenden Koeffizienten (15) der einfallenden Welle sind, so können wir die Gestalt (23) für den Absorptionsquotienten noch etwas vereinfachen, indem wir etwas ausführlicher $A_l^* = \Re\{A_l^*\} + i\,J\{A_l^*\}$ schreiben. Damit gewinnen wir unter Vernachlässigung quadratischer Größen, etwa für die Quotienten erster Ordnung

$$\alpha_1 = -\tfrac{8}{3}\,\Re\{A_1^*\} \quad \text{bzw.} \quad \tfrac{8}{3}\,\Re\{B_1^*\}, \tag{35}$$

wobei noch $A_1^e = +\frac{3}{2}$, $B_1^e = -\frac{3}{2}$ eingesetzt wurde.

Die Diskussion von (35) können wir nun dadurch vereinfachen, daß wir zunächst den Fall extrem hoher σ/ω, also sehr großer Leitfähigkeit, betrachten. Entwickeln wir zunächst (18) nach der kleinen Größe p, so erhalten wir in der gewünschten Näherung (27) und können nun, da $|N| \cdot p$

nach Voraussetzung eine große Zahl ist, hierin für $\psi_1(Np)$ und $\psi_1'(Np)$ die asymptotischen Entwicklungen verwenden[1]). Die Streuamplituden erster Ordnung ergeben sich so im Grenzfall $|N| \to \infty$ zu

$$\lim A_1^* = -i \cdot p^3, \qquad \lim B_1^* = -\frac{i}{2} \cdot p^3,$$

die Streuamplituden höherer Ordnung sind vernachlässigbar klein. Der gesamte Streuquerschnitt wird dann wieder von der Größenordnung der Rayleighschen Streustrahlung

$$Q^* = \frac{10\pi}{3} R^2 \left(\frac{2\pi R}{\lambda}\right)^4,$$

die durch (35) bestimmte Absorption verschwindet jedoch. Eine unendlich gut leitende — d. h. metallisch reflektierende — kleine Kugel vermag daher keine Strahlung zu absorbieren.

Bei der weiteren Diskussion können wir uns auf die Betrachtung kleiner und mittlerer Werte von $\frac{\sigma}{\omega}$ $\left(\sqrt{\frac{\sigma}{\omega}} \cdot p \leqq 1\right)$ beschränken.

Fall a. $|N| \cdot p \ll 1$. Die Streuamplituden (18) lassen sich wiederum aus (25) entnehmen. An der Streuung und Absorption ist nur die elektrische Partialwelle erster Ordnung merklich beteiligt. Für den Streuquerschnitt ergibt sich nach (22)

$$Q^* = \frac{8\pi}{3} R^2 \cdot \left(\frac{2\pi R}{\lambda}\right)^4 \cdot \frac{(\varepsilon - 1)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega}\right)^2}{(\varepsilon + 2)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega}\right)^2}, \tag{36}$$

für den Absorptionsquerschnitt nach (35)

$$Q_{\text{abs.}} = 4\pi R^2 \cdot \frac{2\pi R}{\lambda} \cdot \frac{3\frac{\sigma}{\omega}}{(\varepsilon + 2)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega}\right)^2}. \tag{37}$$

Es ist bemerkenswert, daß der Absorptionsquerschnitt im allgemeinen sehr viel größer ist als der Streuquerschnitt. Ferner erkennt man, daß jede Absorption gleichzeitig mit einer — sehr kleinen — Modifikation der kohärenten Streustrahlung verbunden ist[2]).

---

[1]) Für die hier verwendeten Funktionen gilt asymptotisch

$$\psi_1(x) = -\cos x, \qquad \psi_1'(x) = \sin x.$$

[2]) In der üblichen Behandlungsweise der Streuprozesse treten diese Effekte, welche wir hier streng übersehen können, als sogenannte Strahlungsrückwirkung auf. Auch die Phasendifferenz, welche nach unseren Ansätzen die Streuwelle gegenüber der einfallenden Welle besitzen muß, ist ein derartiger Strahlungsrückwirkungseffekt.

Nach (37) steigt die Absorption zunächst mit wachsendem σ/ω an, erreicht ein Maximum für $\frac{\sigma}{\omega} = \varepsilon + 2$ und nimmt schließlich, wie wir oben gesehen haben, wieder gegen Null ab. Der maximal erreichbare Absorptionsquerschnitt

$$Q_{\max} = 2\pi R^2 \cdot \frac{2\pi R}{\lambda} \cdot \frac{3}{\varepsilon + 2}$$

ist um so kleiner, je höher ε ist.

Fall b. $|N| \cdot p \sim 1$, $\sqrt{\varepsilon} \cdot p \sim 1$. Sehen wir zunächst von den Resonanzstellen ab, welche in diesem Falle eventuell auftreten können, so werden die Streuamplituden (18) durch (27) angegeben. Da $|N| \sim \frac{1}{p}$ eine große Zahl sein soll, wird A_1^* sehr angenähert gleich $-i \cdot p^3$, also rein imaginär. Die elektrische Partialwelle erster Ordnung wird daher nach (35) in der von uns betrachteten Näherung überhaupt nicht absorbiert. Dagegen kann B_1^*, welches von derselben Größenordnung wie A_1^* ist, zu einer merklichen Absorption Anlaß geben. In Abhängigkeit von σ/ω verhält sich diese Absorption ähnlich wie (37) und erreicht insbesondere ein Maximum für $\frac{\sigma}{\omega} \sim \varepsilon$. Größenordnungsmäßig gilt dabei

$$\left.\begin{aligned} Q^* &\sim 2 \cdot \frac{8\pi}{3} R^2 \cdot \left(\frac{2\pi R}{\lambda}\right)^4, \\ Q_{\text{abs.}} &\leqq 2\pi R^2 \cdot \frac{2\pi R}{\lambda}. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Da sich aber die quantitativen Verhältnisse in diesem Falle nicht in genügend übersichtlicher Weise analytisch darstellen lassen, geben wir hier die Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von σ/ω für $\varepsilon = 2000$, $p = \frac{1}{10}$ numerisch an:

$\frac{\sigma}{\omega} =$	1	10	50	100	200	500	1000	2000
$\frac{Q_{\text{abs.}}}{R^2\pi} =$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$	$8{,}8 \cdot 10^{-2}$	$8{,}8 \cdot 10^{-2}$

$\frac{\sigma}{\omega} =$	5000	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9
$\frac{Q_{\text{abs.}}}{R^2\pi} =$	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$

Man erkennt, daß sich die Verhältnisse in qualitativer Beziehung nicht vom Fall a) unterscheiden, nur ist hier zur Erreichung des Absorptionsmaximums ein wesentlich höherer Wert von σ/ω erforderlich.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, wie sich die Absorption verhält, wenn die Frequenz der einfallenden Strahlung in Resonanz mit einer Eigenschwingung der betrachteten Kugel ist. Sehen wir zunächst $\frac{\sigma}{\omega} < \varepsilon$ an, so daß $N = \sqrt{\varepsilon} - i\,\frac{\sigma}{2\omega\sqrt{\varepsilon}}$, so können wir (29) nach der kleinen Größe $\frac{\sigma}{2\omega\sqrt{\varepsilon}}$ entwickeln. Es ergibt sich so, daß die Absorption im Falle einer elektrischen Partialschwingung erster Ordnung ein Maximum erreicht, welches mit dem Einfallsquerschnitt (13) vergleichbar ist, wenn

$$\frac{\sigma}{\omega} \sim p^3.$$

Für eine magnetische Partialschwingung erster Ordnung lautet die entsprechende Bedingung

$$\frac{\sigma}{\omega} \sim p.$$

Wird hingegen σ/ω groß gegen die angegebenen kritischen Werte, so nimmt die Absorption wieder ab, da die Absorptionsdämpfung die Resonanzstellen zum Verschwinden bringt.

Fall c. $|N| \cdot p \gg 1$, $\sqrt{\varepsilon} \cdot p \gg 1$. Die Verhältnisse lassen sich ohne weiteres auf Grund von b) übersehen. Die Absorption kann bei genügend großen σ/ω wie in (38) beträchtlich werden, während die Streuung dann wegen der Dämpfung der Resonanzstellen von der Größenordnung der Rayleighschen bleibt. Bei geeigneten kleinen Werten von σ/ω kann aber auch wegen des Einflusses der dicht gelegenen Resonanzstellen sowohl Absorption als auch Streuung groß werden. Auf die detaillierte Diskussion dieses Falles wollen wir hier indessen wieder verzichten.

Fall d. $\varepsilon < 0$. Sehen wir von der Umgebung der Stelle $\varepsilon \sim -\infty$ und von der Resonanzstelle bei $\varepsilon \cong -2$ ab, so sind wiederum die Beziehungen (36) und (37) zuständig. Solange $\frac{\sigma}{\omega} \gg p^3$, können wir diese Formeln auch noch in der Umgebung von $\varepsilon = -2$ verwenden. An der durch (33) bestimmten Resonanzstelle tritt jedoch wieder ein starkes Absorptionsmaximum für $\frac{\sigma}{\omega} \sim p^3$ auf, welches leicht auf Grund von (29) genauer diskutiert werden kann.

§ 6. Vergleich mit dem Verhalten eines Atoms. Wir haben nun zu untersuchen, wie weit sich ein Atom durch eine kleine dispergierende Kugel, wie sie oben behandelt wurde, repräsentieren läßt. Die von uns hier gewählte Behandlungsweise hat zunächst den großen Nachteil, daß sie nicht

gestattet, von den inkohärenten Prozessen, z. B. der Ramanstreuung, Rechenschaft zu geben. Man könnte versucht sein, die inkohärenten Prozesse, welche zu einer Intensitätsverminderung der kohärenten Schwingung führen, schematisch durch Einführung eines geeignet gewählten σ, als Absorptionsprozesse zu berücksichtigen. Der Umstand jedoch, daß die inkohärente Streustrahlung nach der Quantenmechanik stets in fester Beziehung zur klassischen Rayleighstreuung steht, läßt es vielleicht ratsamer erscheinen, die hier berechnete kohärente Streustrahlung als gemeinsamen Ausdruck für die gesamte Streustrahlung eines Atoms anzusehen.

[Ein prinzipiell weniger ins Gewicht fallender Nachteil unserer Rechnung ist es, daß wir einfach mit einem Medium bestimmter Dielektrizitätskonstante rechnen, ohne darauf zu achten, daß das Atom freie Raumladungen enthält. Dieser Umstand kann wohl zu quantitativen Änderungen Anlaß geben, vermag aber das qualitative Verhalten kaum zu berühren. Es sei dabei auch bemerkt, daß es im Falle einer genaueren Betrachtung noch notwendig wäre, für jede einzelne Partialwelle selbständige Konstante $(\varepsilon_l, \sigma_l)$ einzuführen.]

Im übrigen entspricht das Verhalten eines dispergierenden Atoms in qualitativer Beziehung dem in § 4 diskutierten Fall b), sowohl in bezug auf die Größenordnung (28) des Streuquerschnitts als auch hinsichtlich des Auftretens scharfer Resonanzstellen. Dies erscheint insofern befriedigend, als wir wissen, daß die Polarisierbarkeit eines Atoms etwa von der Größenordnung des Atomvolumens ist, $\gamma \sim 1$. Identifizieren wir etwa die erste Anregungsstufe eines Wasserstoffatoms mit der ersten elektrischen Resonanzstelle der oben untersuchten Kugel, so haben wir ungefähr

$$N \sim \frac{\lambda}{2\pi R} \sim \frac{hc}{2\pi e^2}$$

von der Größenordnung der reziproken Feinstrukturkonstante anzunehmen, $\varepsilon \sim (137)^2$. Wenn wir heute auch noch nicht wissen, in welcher Weise sich ein elektromagnetisches Feld im Atominnern rationell beschreiben läßt, so können wir doch aus dem analogen Verhalten einer kleinen dielektrischen Kugel die Möglichkeit entnehmen, daß im Innern eines angeregten — oder in Resonanz mit einer einfallenden Welle befindlichen — Atoms eine starke elektromagnetische Schwingung vorhanden ist. Wollen wir also ein Atom als ein Gebilde ansehen, welches sowohl mechanischer als auch elektromagnetischer Schwingungen fähig ist, so ergibt sich dafür die ziemlich weitgehende Bedingung, daß jeweils die einander entsprechenden mechanischen und elektromagnetischen Eigenfrequenzen zusammenfallen müssen.

Bezeichnet $R = |x_{mn}|$ das einem Strahlungsübergang zugeordnete Matrixelement, so läßt sich die natürliche Halbwertsbreite der emittierten Dipolstrahlung aus der Übergangswahrscheinlichkeit

$$\frac{8\pi\omega^3 \cdot e^2 R^2}{3hc^3}$$

zu

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \sim \frac{2\pi e^2}{hc} \cdot \left(\frac{2\pi R}{\lambda}\right)^2 = \frac{2\pi e^2}{hc} \cdot p^2 \text{ [1]} \qquad (39)$$

berechnen. (39) weist einige Ähnlichkeit mit den in (31) gewonnenen Ausdrücken auf, verhält sich jedoch im relativistischen Grenzfall ($p \to 1$) etwas verschieden.

Wir bemerken schließlich noch, daß die erste elektrische Partialwelle, welche wir oben betrachtet haben, einer elektromagnetischen Schwingung entspricht, die einem schwingenden elektrischen Dipol zugeordnet ist. In derselben Weise korrespondiert die erste magnetische Partialwelle einem schwingenden magnetischen Dipol, entsprechendes gilt für die Partialwellen höherer Ordnung. Im Falle eines Atoms spielen nur Schwingungen elektrischer Dipole eine nennenswerte Rolle. Der Grund hierfür besteht darin, daß die im Atom auftretenden elektrischen Dipolmomente von der Größenordnung

$$\mathfrak{p} = e \cdot R$$

(R = Atomradius), die magnetischen Momente hingegen von der Größenordnung des Magnetons

$$\mu = \frac{e \cdot h}{4\pi mc} = \frac{1}{2} e \cdot \Lambda$$

— somit von relativistischer Ordnung klein — sind. Der Einfluß der magnetischen Partialwelle erster Ordnung äußert sich in der Streustrahlung darin, daß die Symmetrie der Richtungsverteilung, welche nach der Thomsonschen Streuformel in bezug auf eine zur Einfallsrichtung senkrechte Ebene herrscht, gestört wird. Ein Einfluß dieser Art könnte sich vielleicht bei der kohärenten Streuung genügend harter Strahlung durch schwere Elemente bemerkbar machen.

§ 7. Anwendung auf die Kernstreuung. Die Betrachtungen von § 6 zeigen, daß das Bild eines dispergierenden Kügelchens auf ein Atom in qualitativer Beziehung durchaus anwendbar ist. Die speziellen im Atom vorliegenden Verhältnisse bringen es jedoch mit sich, daß die Veränderung,

[1]) Bemerkenswerterweise gilt in der Quantenmechanik (39) auch noch im relativistischen Grenzfall, in welchem $p \to 1$ geht.

welche eine ebene Welle durch ein Atom erleidet, keineswegs alle Möglichkeiten für eine solche Veränderung wirklich erschöpft.

Zunächst ist es denkbar, daß in einem System, in welchem relativistische Einflüsse dominieren, die magnetischen Partialwellen wesentlich stärker beeinflußt werden als in einem Atom. Die elektrischen Dipolmomente, welche in einem Kern auftreten, dürften in der Regel die Größe

$$\mathfrak{p} = e \cdot \frac{e^2}{mc^2} = e \cdot \frac{\Lambda}{137}$$

beträchtlich unterschreiten, während die magnetischen Kernmomente von der Größenordnung

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot e \cdot \frac{\Lambda}{1847}$$

sind. Ferner zeigen die oben durchgeführten Rechnungen, daß ein Gebilde von kleinen Dimensionen sehr viel mehr Energie zu absorbieren vermag als der kohärenten Streustrahlung entsprechen würde.

Es ist nun unsere Aufgabe, durch Vergleich der oben gewonnenen Resultate mit den empirischen Befunden Anhaltspunkte für die im Kern vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen. Die Wellenlänge der Strahlung, welche bei den Experimenten Verwendung gefunden hat, beträgt $\lambda = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$ cm, für den Kernradius eines schweren Kerns können wir näherungsweise setzen $R = 10^{-12}$ cm, d. h. $p = \frac{2\pi R}{\lambda} \sim \frac{1}{7}$. Der pro Kern gerechnete Absorptionsquerschnitt dieser Strahlung in Blei beträgt nach Gray und Tarrant etwa

$$Q \sim 2{,}3 \cdot 10^{-21}\ \text{cm}^2. \tag{40}$$

Legen wir entweder den Fall a) oder den Fall b) von § 5 zugrunde, so können wir durch geeignete Wahl der Konstanten σ/ω tatsächlich erreichen, daß der Absorptionsquerschnitt (37) bzw. (38) von der Größenordnung (40) wird. Um allerdings bei unseren Annahmen numerische Übereinstimmung zwischen (38) und (40) zu erhalten, wäre es notwendig, für R den unwahrscheinlich hohen Wert $1{,}4 \cdot 10^{-12}$ cm einzuführen. Es muß hier dahingestellt bleiben, ob ein genaueres Modell diese zahlenmäßige Diskrepanz zu beseitigen vermag oder ob vielleicht auch die experimentelle Angabe von (40) noch etwas zu hoch ist. Die kohärente Streustrahlung ist sowohl nach (36) als auch nach (38) unter den gegebenen Bedingungen unmerklich klein.

Charakteristisch für die Fälle a) und b) ist es, daß nach ihnen die Polarisierbarkeit des Kerns das Kernvolumen nicht übersteigt, ähnlich wie im

Falle eines Atoms, ferner, daß innerhalb des Kerns sehr stark absorbierende Prozesse angenommen werden müssen, welche jedenfalls der für Atome bekannten Dispersionstheorie fremd sind. Der Zusammenhang derartiger Prozesse mit Umwandlungen des Neutrons im Kern sind in letzter Zeit mehrfach diskutiert worden[1]). Im Falle b) könnte man überdies daran denken, die Resonanzstellen mit den Kerneigenschwingungen zu identifizieren. Ein Argument zugunsten des Falles b) wird man aber darin kaum erblicken dürfen, da die Polarisierbarkeit eines Kerns offenbar auf die negativen Ladungen im Kern zurückgeführt werden muß, während die Kerneigenschwingungen durch die schweren Teilchen bedingt sind. Die Resonanzstellen selbst kommen wegen ihrer geringen Breite für die Erklärung des betrachteten Effektes nicht in Betracht.

Im Falle d) kann nach (32) bereits die kohärente Streustrahlung von der Größenordnung (40) werden, wenn die Polarisierbarkeit des Kerns genügend hoch angenommen wird. Allerdings gerät man dabei bereits in die Umgebung der durch (33) bestimmten „Resonanzstelle". Dies hat zur Folge, daß die Streustrahlung mit wachsender Polarisierbarkeit schneller als nach der quadratischen Beziehung (32) ansteigt. Ebenso müßte sich der Wirkungsquerschnitt außerordentlich stark mit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung verändern. Diese Verhältnisse liegen der von Heisenberg diskutierten Annahme einer extrem hohen Polarisierbarkeit des Neutrons zugrunde[2]). Wenn diese Annahme zu Recht besteht, so ist jedenfalls die Einführung besonderer stark absorbierender Kernprozesse nicht erforderlich und es lassen sich die Vorstellungen der quantenmechanischen Dispersionstheorie sinngemäß übertragen.

Charakteristisch für diesen Fall ist es, daß er zu einer sehr intensiven kohärenten Streustrahlung führt, welche eventuell von einer Ramanstreuung von vergleichbarer Intensität begleitet sein kann.

Soweit die bisherigen Experimente erkennen lassen, ist allerdings eine kohärente Streustrahlung von merklicher Intensität nicht vorhanden. Dieser Umstand spricht gegen die von Heisenberg angenommene große — elektrische oder magnetische — Polarisierbarkeit des Neutrons.

Andererseits ist auch das Auftreten sehr stark absorbierender Prozesse im Kern nicht ohne weiteres verständlich. Wenn nämlich jede im Kern stattfindende Schwingung, welche eine gewisse Grenzfrequenz ($h \cdot \nu \sim 2$

[1]) G. Gamow, Nature **131**, 57, 1933; P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933.
[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **78**, 156, 1932; **80**, 587, 1933.

$\cdot 10^6$ eVolt) übersteigt, wirklich so stark gedämpft ist, wie (40) dies erfordert, so ist es schwer verständlich, wieso überhaupt von angeregten Kernen Strahlung solcher Frequenzen mit merklicher Intensität emittiert werden kann. Eine genauere Diskussion dieser Frage würde jedoch genauere und umfangreichere empirische Angaben erfordern als sie bis heute vorliegen. Man erkennt aber, daß die Untersuchung der Kernstreustrahlung ein Mittel bietet, um Aufschluß über die Art der im Kern stattfindenden Prozesse zu erhalten.

Der eine von uns (G. Beck) dankt auch an dieser Stelle der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität, im März 1933.

Nachtrag. Eine inzwischen von einem von uns durchgeführte Diskussion der von Blackett und Occhialini angedeuteten Erklärung der Kernstreuung hat zu der Vorstellung geführt, daß die Kernabsorption auf photoelektrische Entstehungsprozesse von je einem Paar negativer und positiver Elektronen zurückzuführen ist. Diese Entstehungsprozesse spielen sich nicht im Kerninnern, sondern außerhalb des Kerns — etwa in einem Gebiet von den Abmessungen Λ — ab. In § 7 ist dehalb für den „Kern"-Radius R nicht 10^{-12} cm, sondern $R \simeq \Lambda \simeq 4 \cdot 10^{-11}$ zu setzen. Es gelangt daher nach (40) nicht jedes die wirksame Absorptionszone treffende Lichtquant zur Reaktion, sondern nur ein kleiner Bruchteil ($\sim 1/100$) der auftreffenden Teilchen. Dieser Umstand ist sowohl geeignet, den großen, aus dem Vergleich von (38) und (40) resultierenden Wert von R, verständlich zu machen, als auch die oben diskutierte Schwierigkeit aufzuklären, welche die Annahme sehr stark dämpfender Prozesse im Kern mit sich bringen würde[1]).

[1]) Vgl. G. Beck, ZS. f. Phys. im Erscheinen.

Die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Drucken.

Von **H. Edler** in Nürnberg und **O. Zeier** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1933.)

Es wird Abnahme des Stromes bei Druckerhöhung (bis 200 at) gemessen. Dies kann infolge des druckunabhängigen Strom-Feldstärkerverlaufes entweder durch Änderung der Zahl der zum Übergang von Metall in die Flüssigkeit zur Verfügung stehenden freien Elektronen oder aber durch Vergrößerung der Austrittsarbeit erhalten werden.

Die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten[1]) sind in einer Arbeit von W. O. Schumann[2]) kritisch verarbeitet worden, wobei insbesondere die Bedeutung der Konstanten in den ermittelten Stromgleichungen behandelt wurde.

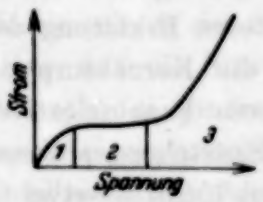


Fig. 1.

Alle als „sehr rein“[3]) zu bezeichnenden dielektrischen Flüssigkeiten zeigen einen Verlauf des Stromes als Funktion der angelegten Spannung, der ähnlich dem bei Gasen ist.

Es gibt ein Gebiet (1) (s. Fig. 1), in dem das Ohmsche Gesetz gilt, ein Sättigungsgebiet (2) und ein Gebiet (3), in dem der Strom mit der Spannung nach einem Exponentialgesetz wächst.

Nach den vorliegenden Untersuchungen ist anzunehmen, daß die Elektrizitätsträger in überwiegendem Maße aus den Elektroden[4]) stammen, und daß insbesondere die Kathode die Quelle negativer Elektrizitätsträger ist. Neuere besonders sorgfältige Untersuchungen[5]) mit sehr reinen Elektroden mit gut definierter Oberfläche lassen einen Stromsprung erkennen, wenn die angelegte Spannung einen kritischen Wert (den zur Überwindung der Austrittsarbeit notwendigen) erreicht. Eine weitere Bestätigung des oben Gesagten.

---

[1]) Siehe unter anderem insbesondere den zusammenfassenden Bericht von A. Nikuradse, Phys. ZS. 1932.

[2]) W. O. Schumann, ZS. f. Phys. **76**, 707, 1932.

[3]) Reinigungsmethode; siehe A. Nikuradse, ZS. f. phys. Chem. (A) **155**, 59, 1931; H. Edler u. C. A. Knorr, Naturwissensch. **17**, 894, 1929.

[4]) A. Nikuradse, Phys. ZS. **32**, 945, 1931; H. Edler u. C. A. Knorr, Über den Einfluß der Gasbeladung der Elektroden auf die Stromleitung.

[5]) W. Ferrant, im Erscheinen.

Der Verlauf des Stromes bei höheren Spannungen (Gebiet 3, Fig. 1) läßt sich sehr angenähert durch die Gleichung

$$i = i_s \cdot e^{c\,\delta(\mathfrak{E}-\mathfrak{E}_0)} \tag{1}$$

darstellen. i_s bedeutet den Sättigungsstrom, δ den Elektrodenabstand und $\mathfrak{E}_0$ die Feldstärke bei Beginn des starken Stromanstieges (drittes Gebiet).

Die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten scheint demnach im wesentlichen so vor sich zu gehen, daß zunächst bei relativ kleinen Feldern Elektronen aus der Kathode durch das elektrische Feld herausgeholt werden, wobei die Differenz der Austrittsarbeiten aus dem Metall und der der Flüssigkeit überwunden werden muß. Diese Elektronen durchströmen die Flüssigkeit zur Anode hin, wobei sich ein Teil der Elektronen an die Flüssigkeitsmoleküle anlagert und negative Ionen bildet.

Bei höheren Feldern — größeren Geschwindigkeiten — sind die Elektronen in der Lage — ähnlich wie in Gasen durch Stoßionisation —, neue Elektrizitätsträger (positiven und negativen Vorzeichens) frei zu machen, die sich an der Stromleitung beteiligen und den Anstieg des Stromes im dritten Gebiet hervorrufen. Die Gesetzmäßigkeit nach Gleichung (1) besagt, daß ein Elektron bei einer bestimmten Feldstärke eine ganz bestimmte Zahl neuer Elektrizitätsträger pro zurückgelegte Weglänge frei macht (Faktor c). Diese Zahl ist proportional der Feldstärke. Der Faktor c ist für eine bestimmte Flüssigkeit charakteristisch. Er wurde bisher als von der Feldstärke unabhängig gefunden.

Ferner haben Untersuchungen[1]) ergeben, daß der Faktor c in weiten Grenzen (bis $\approx 120^0$ C) auch von der Temperatur unabhängig ist, und daß sich im dritten Gebiet lediglich i_s [Gleichung (1)] mit der Temperatur ändert, und zwar nach folgender Gesetzmäßigkeit:

$$i_s = i_{s\,T_0} \cdot e^{-\frac{B}{T}} \tag{2}$$

oder

$$i_s = i_{s\,T_0} \cdot e^{\alpha T},$$

wo T die Temperatur, B den Temperaturfaktor und $i_{s\,T_0}$ den Sättigungsstrom bei der Temperatur $T = 0$ bedeutet. Gleichung (1) müßte also vollständiger heißen:

$$i = i_{s\,T_0} \cdot e^{c\,\delta(\mathfrak{E}-\mathfrak{E}_0)-\frac{B}{T}}.$$

Die Untersuchungen über die Abhängigkeit der Stromleitung vom Druck erstreckten sich bisher nur auf das Intervall von 0 bis 760 mm Hg[2]). Sie

[1]) A. Nikuradse, Arch. f. Elektrot. **22**, 305, 1929.
[2]) A. Nikuradse, Phys. ZS. **33**, 553, 1932; **34**, 97, 1933.

ergaben eine vollständige Unabhängigkeit des Stromes vom Druck in allen drei Gebieten. Bei der geringen Kompressibilität der Flüssigkeit (und den hohen Binnendrucken) ist dieses Resultat nicht verwunderlich, da in dem kleinen untersuchten Druckbereich der Effekt so klein ist, daß er bei der möglichen Genauigkeit der Strommessung nicht zu beobachten ist.

Da die Kenntnis der Druckabhängigkeit des Stromes einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Stromleitung in Flüssigkeiten gibt, wurde die Druckabhängigkeit im dritten Gebiet (Fig. 1) in einem größeren Druckbereich (1 bis 200 at) untersucht.

Die Flüssigkeit (Transformatorenöl) wurde in einem Glasgefäß nach Fig. 2 untersucht. Die Elektroden E bestanden aus V 2 A-Stahl. Mittels eingesetzten Platinstiftes S waren sie in das Glas eingeschmolzen. Der Elektrodenabstand betrug 0,5 mm, der Durchmesser 15 mm. Am Boden des Gefäßes war ein Kapillarrohr K angesetzt, das zwei Erweiterungen und einen Absperrhahn trug. Das Rohr diente zum Druckausgleich und wurde durch Quecksilber abgesperrt. Das Öl wurde unter Vakuum durch den Stutzen St in das Gefäß hinein destilliert, wobei darauf geachtet wurde, daß die Flüssigkeit den ganzen Raum bis zum Quecksilberspiegel ausfüllte. Nach Füllung des Gefäßes wurde der Stutzen St abgeschmolzen. Der Hahn H war beim Evakuieren und Einfüllen der Flüssigkeit geschlossen und bei der Messung offen. Zur Vermeidung von Kriechströmen war auf einer Seite ein Platinring a so eingeschmolzen, daß ein Teil in das Gefäß hineinragte. Gefäß und Elektroden wurden vor dem Füllen sorgfältig mit Schwefelsäurebichromat gereinigt. Das ganze Gefäß wurde in eine eiserne Druckbombe[1]) gesetzt, die vollkommen mit Öl (demselben Transformatorenöl wie im Untersuchungsgefäß) gefüllt wurde. Die Stromzuführung geschah durch einen in die Druckbombe eingesetzten Durchführungsisolator. Durch eine Handdruckpumpe konnten in der Bombe Drucke bis 200 at erzeugt werden. Da infolge der Ausgleichskapillare außen und im Innern des Versuchsgefäßes stets der gleiche Druck herrschte, brauchten Abstands-

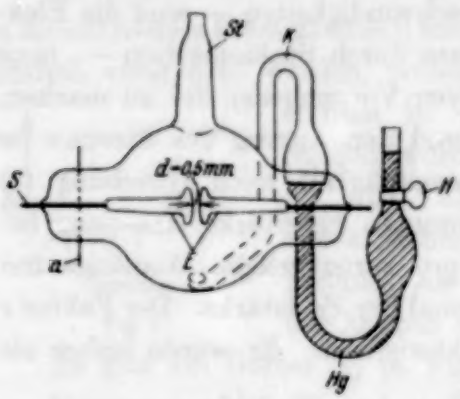


Fig. 2.

[1]) O. Zeier, Ann. d. Phys. (5) **14**, 415, 1932.

änderungen der Elektroden durch Deformation des Versuchsgefäßes nicht befürchtet zu werden. Die Erzeugung der Gleichstromhochspannung geschah mit einer Influenzmaschine, die Stromnmessung unter Beachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln durch Galvanometer. Die Spannung wurde mittels Hochspannungsvoltmeter gemessen, der Druck mit Präzisionsröhrenfedermanometern.

Da bei Druckänderungen Temperaturschwankungen auftreten und diese die Stromleitung beeinflussen [s. Gleichung(2)], wurde die Temperatur sorgfältig gemessen. Die Messung geschah durch ein Thermoelement aus Cu-Konstantan, das in das Öl der Bombe eintauchte und Temperaturunterschiede von 0,125° C zu messen gestattete.

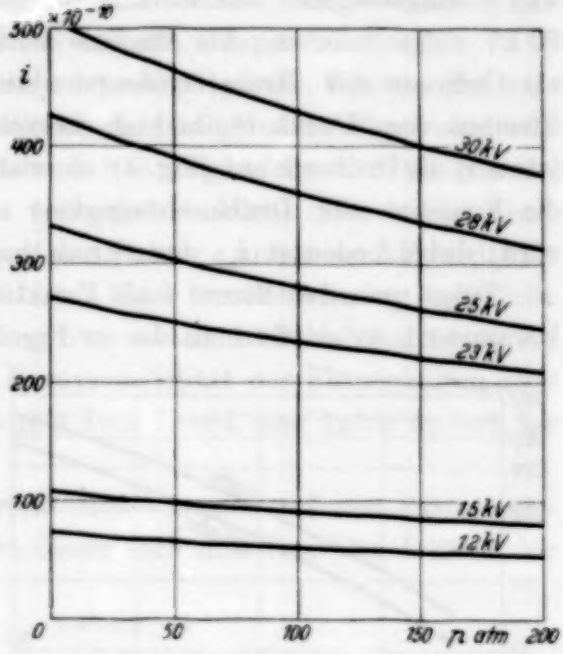


Fig. 3.

Die Messung der Druckabhängigkeit der Stromleitung geschah in der Weise, daß bei einer bestimmten Spannung der Druck variiert und Strom und Temperatur gemessen wurden. Die gefundenen Stromwerte wurden auf den Ausgangswert der Temperatur (Zimmertemperatur = 20° C) umgerechnet nach der Gleichung

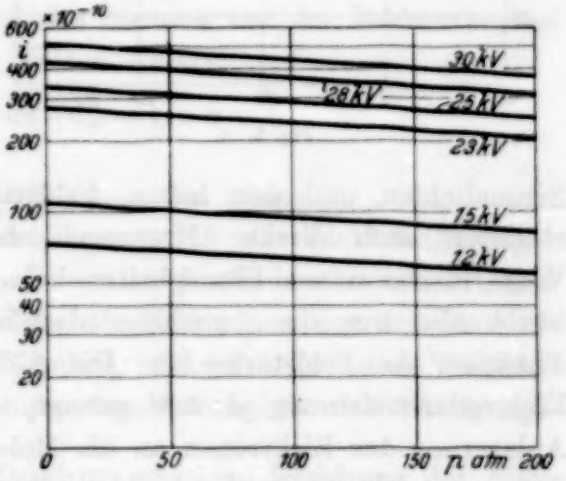


Fig. 4.

$$i_{t_0} = i_{\Delta_t} \cdot e^{-\alpha \Delta_t},$$

wo i_{t_0} der Strom bei Zimmertemperatur, i_{Δ_t} der Strom bei der (gemessenen) um Δ_t abweichenden Temperatur ist. Der Faktor α wurde aus den vorliegenden Messungen[1]) zu $\alpha = 0{,}05$ ermittelt. Die danach anzubringenden

[1]) Siehe insbesondere A. Nikuradse u. R. Russischwili, Ann. d. Phys. (5) **8**, 811, 1931.

Korrekturen waren nicht groß, da die Temperaturabweichungen durch Drucksteigerung und Druckverminderung höchstenfalls 1,5 bis 2° C betrugen. Die auf diese Weise gewonnenen temperaturkorrigierten Kurven sind in Fig. 3 aufgetragen. Sie wurden für die Spannungen 12, 15, 23, 25, 28, 30 kV aufgenommen. Als Abszisse wurde der Druck in Atmosphären und als Ordinate der Strom in Ampere aufgetragen. Die Abhängigkeit des Stromes vom Druck ergibt sich danach als e-Funktion. Trägt man $\ln i$ (statt i) als Ordinate auf (Fig. 4), so erhält man parallele Gerade, aus denen die Funktion der Druckabhängigkeit zu $i = i_{p_1} \cdot e^{-0{,}0015\,(p-1)}$ bestimmt wird; dabei bedeutet i_{p_1} den Strom bei dem Druck $p = 1$ at[1]).

Trägt man den Strom i als Funktion der Spannung auf (Druck p als Parameter), so erhält man die in Fig. 5 wiedergegebenen Kurven. Diese Kurven sind keine geraden Linien, sondern sind gegen die Abszissenachse gekrümmte Kurven. Das besagt, daß der Stromverlauf nicht genau der Funktion $i = i_s \cdot e^{c\,\delta\,(\mathfrak{E}-\mathfrak{E}_0)}$ folgt. Der Stromanstieg mit der Spannung ist weniger steil, als er nach dieser Funktion sein würde. Feldverzerrung durch Ladungsträger kann die Ursache nicht sein, da die auftretenden Ionendichten bei den kleinen Stromdichten und den hohen Feldern viel zu klein sind. Dies bestätigten auch direkte Messungen der Feldverteilung auf optischem Wege, die bei reinen Flüssigkeiten keine Feldverzerrungen[2]) ergaben. Es bleibt also nur die Annahme, daß c keine Konstante, sondern eine Funktion der Feldstärke ist. Die Abhängigkeit des Faktors c von der Elektrodenentfernung δ hat gezeigt, daß man mit einer merklichen Anlagerung der Elektronen an die Moleküle, also Bildung von negativen Ionen, die nicht durch Stoß ionisieren können, rechnen muß[3]). Der Faktor c umfaßt also die Zunahme der Elektronen durch Stoß je Zentimeter Weglänge und die Abnahme der Elektronen je Zentimeter Weg durch Anlagerung für die Einheit der Feldstärke. Es ist nun durchaus plausibel, daß, analog

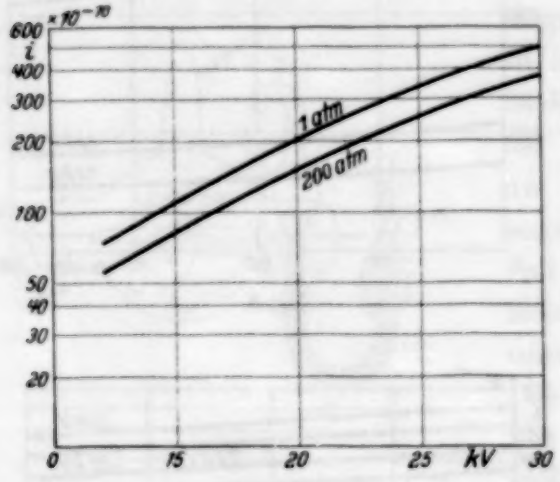


Fig. 5.

[1]) 1 metrische (technische) Atmosphäre = 1 at = 1 kg/cm² = 735,5 mm Hg.
[2]) J. Dantscher, Ann. d. Phys. (5) **9**, 179, 1931.
[3]) W. O. Schumann, ZS. f. Phys. **76**, 707, 1932.

wie in Gasen, diese Faktoren nicht unabhängig von der Feldstärke, d. h. von der Geschwindigkeit, mit der sich das Elektron durch die Flüssigkeit bewegt, sind. Nach den in Fig. 5 wiedergegebenen Kurven muß der Faktor c bei größeren Feldstärken kleiner werden. Dies würde dem Verhalten der Ionisationskoeffizienten der Elektronen in Luft entsprechen[1]).

Das hier besonders Interessierende ist nun, daß die Kurven der verschiedenen Drucke nach Fig. 5 parallel verlaufen. (In der Fig. 5 sind nur die beiden Grenzkurven für $p = 1$ und 200 at gezeichnet. Die Kurven für die dazwischenliegenden Drucke verlaufen parallel.) Das besagt aber, daß eine Vergrößerung des Druckes auf den Faktor c und seine Abhängigkeit von der Feldstärke keinen Einfluß hat. Eine Druckerhöhung beeinflußt also den Mechanismus der Erzeugung von neuen Elektrizitätsträgern im Gebiet 3 (s. Fig. 1) nicht. Da die Kompressibilität der Flüssigkeiten sehr gering ist, der Molekülabstand sich mit dem Druck also kaum ändert, ist dies Resultat verständlich.

Der Einfluß des Druckes erstreckt sich also nur auf den Sättigungsstrom. Wie wir oben sahen, ändert dieser sich mit dem Druck nach der Gleichung

$$i_s = i_{s_{p_1}} \cdot e^{-0{,}0015\,(p-1)}$$

(p = Druck in at, $i_{s_{p_1}}$ = Sättigungsstrom beim Druck $p = 1$ at). Die Gleichung, die die Abhängigkeit des Stromes von der Feldstärke und dem Druck angibt, lautet also im dritten Gebiet:

$$i = i_{s_{p_1}} \cdot e^{c\,\delta(\mathfrak{E}-\mathfrak{E}_0)-\beta(p-1)},$$

wo β für das untersuchte Öl zu 0,0015 gefunden wurde.

Wie wir oben sahen, ist anzunehmen, daß die Elektrizitätsträger primär vorwiegend Elektronen sind, die aus der Kathode stammen. Nimmt man an, daß ursprünglich alle Träger als Elektronen aus der Kathode austreten und in die Flüssigkeit übergehen, so kann man durch Vergleich der experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeit des Sättigungsstromes $i_T = i_{T_0} \cdot e^{-\frac{B}{T}}$ mit der Dushmannschen Gleichung der Elektronenverdampfungstheorie $i = A\,T^2\,e^{-\frac{B}{T}}$ (i = Stromdichte in Amp./cm^2) die Austrittsarbeit B errechnen. Diese Austrittsarbeit ist für das vorliegende Problem die Differenz der Austrittsarbeiten aus dem Metall und der Flüssigkeit, d. h. dielektrische Felder der unmittelbar an das Metall

[1]) Siehe unter anderem Handb. d. Phys. XIV, S. 41.

angrenzenden Flüssigkeitsmoleküle setzen die Austrittsarbeit herab. Für die Mineralöle ergibt sich diese Austrittsarbeit zu $B = 6000^0$ K oder $\varphi = 0{,}51$ Volt[1]).

Da, wie wir oben sahen, eine Druckerhöhung den Faktor der Stoßionisierung c nicht verändert, beeinflußt also der Druck nur den Vorgang des Übertritts der Elektronen in die Flüssigkeit, d. h. den Sättigungsstrom. Eine Erhöhung des Druckes p verkleinert den Sättigungsstrom. Es ist also der Sättigungsstrom als Funktion des Druckes:

$$i_{s_p} = i_{s_{p_1}} \cdot e^{-\beta(p-1)}$$

($i_{s_{p_1}}$ = Sättigungsstrom bei $p = 1$ at). Für die Temperatur T', bei der die vorliegenden Druckmessungen angestellt wurden, muß nach der Gleichung für die Temperaturabhängigkeit [Gleichung (2)] gelten:

$$i_{s_{p_1}} = i_{T_0} \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

oder in der Dushmanschen Form der Elektronenverdampfungstheorie

$$i_{s_{p_1}} = A\, T'^2 \cdot e^{-\frac{B}{T'}}. \tag{3}$$

Also ist

$$i_{s_p} = A\, T'^2 \cdot e^{-\frac{B}{T'}} e^{-\beta(p-1)}$$

$$= A\, T'^2\, e^{-\frac{B}{T'}-\beta(p-1)}. \tag{4}$$

Ist β von der Temperatur unabhängig, so kann man schreiben:

$$i_{s_p} = (A\, T'^2\, e^{-\beta(p-1)})\; e^{-\frac{B}{T'}}.$$

Dies würde heißen, daß die Austrittsarbeit B vom Druck unabhängig ist und daß eine Druckänderung nur den Faktor A beeinflußt. A ist der Zahl der freien Elektronen im Metall proportional, d. h. der zum Übertritt vom Metall in die Flüssigkeit zur Verfügung stehenden Elektronen. Für Mineralöle ist A in der Größenordnung 10^{-6} Amp./cm^2 grad^2 [2]), also viel kleiner, als die theoretische Berechnung dieser universellen Konstante ergibt (60,2 Amp./cm^2 grad^2). Man kann annehmen, daß diese Verkleinerung, ähnlich wie bei Metalloxyden, durch Bildung von Inseln, wo der Austritt der Elektronen erfolgt, hervorgerufen wird, oder aber, daß beim Durchtritt durch die Metalloberfläche eine teilweise Reflexion der Elektronen stattfindet. Unter diesem Gesichtspunkt gesehen, würde eine Druckerhöhung die Reflexion erhöhen.

---

[1]) W. O. Schumann, ZS. f. Phys. **76**, 709, 1932.
[2]) W. O. Schumann, l. c.

Ist β eine Funktion von T, z. B. $\beta = \alpha/T$, so kann man Gleichung (4) schreiben:

$$i_{s_p} = A\,T^2\,e^{-\frac{B+\alpha(p-1)}{T}}.$$

Das würde bedeuten, daß die Austrittsarbeit B durch den Druck p um den Betrag $\alpha\,(p-1)$ erhöht würde. Bei dem untersuchten Öl würde demnach ein Druck von 200 at die Austrittsarbeit von 0,51 Volt bei 1 at auf rund 0,52 Volt erhöhen.

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Faktors β könnte also, wenn überhaupt die Elektronenverdampfungstheorie hier anwendbar ist, einen weiteren Aufschluß über die Herkunft der primären Ladungsträger in Flüssigkeiten bringen.

Zusammenfassung. Es wurde die Stromleitung — bei hohen Feldern, im Gebiet der Stoßionisation — in einem „sehr reinen" Transformatorenöl in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Der Strom nimmt nach einem Exponentialgesetz mit zunehmendem Druck ab. Der Strom-Feldstärkeverlauf ist druckunabhängig. Demnach wird nicht die Erzeugung von neuen Elektrizitätsträgern, sondern der Übergang der Elektronen aus dem Metall in die Flüssigkeit beeinflußt. Je nach der Abhängigkeit des Druckexponenten von der Temperatur kann dies gedeutet werden als eine Änderung der Zahl der zum Übergang vom Metall in die Flüssigkeit zur Verfügung stehenden freien Elektronen (Reflexion der Elektronen an der Metalloberfläche) oder als Vergrößerung der Austrittsarbeit.

Die Messungen wurden im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München ausgeführt. Herrn Prof. Schumann und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Überlassung der notwendigen Hilfsmittel und Apparate zu großem Dank verpflichtet.

Einfluß der Metalloberfläche auf die Lage der Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1933.)

Es wird gezeigt, daß die selektiven lichtelektrischen Maxima der Metalle, auch bei veränderten Bedingungen an der Metalloberfläche, die eine starke Veränderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit bzw. Verschiebung der „langwelligen Grenze" zur Folge haben, ihre spektrale Lage beibehalten.

Daß die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle in hohem Grade von der Beschaffenheit ihrer Oberfläche abhängt, ist bekannt. Bei der Feststellung der sogenannten „langwelligen Grenze" trachtet man daher, durch Ausglühen oder Schaben und Herstellung äußersten Hochvakuums die Metalloberfläche in möglichster Reinheit und damit die Versuchsresultate reproduzierbar zu erhalten. Trotz dieser Bemühungen weisen die Versuche verschiedener Forscher merkliche Differenzen bezüglich der langwelligen Grenze auf, auch wenn man sie nicht als die Nullgrenze der lichtelektrischen Empfindlichkeit ansieht, sondern als (theoretischen) Schnittpunkt der als Funktion der Frequenz sich experimentell ergebenden Geraden der lichtelektrischen Ausschläge definiert.

Ein zweites charakteristisches Merkmal des lichtelektrischen Verhaltens sind die selektiven Maxima. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich für einige Metalle (Au, Pt, Ni, Zn) noch nicht beobachtete Selektivitäten festgestellt und einen Zusammenhang mit den optischen Eigenschwingungen der Metalle konstatiert. Danach treten die Selektivitäten am Orte der optischen Eigenfrequenzen auf. Es wurden bei diesen Messungen Metallbleche verwendet, die in frisch poliertem Zustande in die Photozelle eingesetzt und bei einem Vakuum von einigen zehntausendstel Millimeter Hg gemessen wurden. (Es hatte sich gezeigt, daß von 0,02 mm Hg an die lichtelektrischen Ausschläge bis zum Erreichen des Hochvakuums bei Ausfrieren mit flüssiger Luft konstant blieben.) Nach diesem Ergebnis war nun zu erwarten, daß auch bei Veränderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit und Verschiebung der „langwelligen Grenze" die spektrale Lage der Selektivitäten unverändert bleibt, solange der Einfluß auf die Metalloberfläche nicht ein derartiger wird, daß dies eine Veränderung der optischen Konstanten zur Folge hätte.

---

[1]) Franz Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 76, 1933.

Zur Prüfung dieser Frage habe ich zunächst drei Metalle untersucht[1]), deren Oberfläche gegen den Einfluß der Luft empfindlich ist und diese vergleichsweise in frisch poliertem Zustande sowie nach längerem Lagern in Zimmerluft oder längerem Verbleiben im Vakuum gemessen. Für Cu und Al sind die Resultate hier wiedergegeben, während für Fe das Ergebnis nicht in entsprechender Deutlichkeit erhalten werden konnte, weil es besonders stark auf den Einfluß der atmosphärischen Luft reagiert und nur nach Abfeilen und raschestem Einsetzen in die Zelle die langwellige Grenze bei ungefähr 270 mμ ergibt, während sonst diese Grenze bis auf ungefähr 200 mμ zurückweicht.

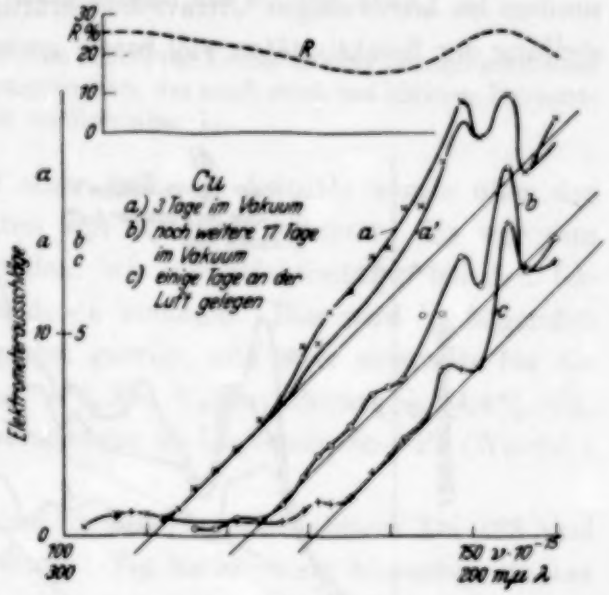


Fig. 1.

Da für die gemessenen Metalle das Reflexionsvermögen im kurzwelligen Ultraviolett nicht bekannt ist, sind die Kurven bloß auf gleiche *einfallende* Lichtenergie umgerechnet, was aber, wie ein Vergleich der Kurven 1a, a′ erkennen läßt[2]), im wesentlichen der Umrechnung auf gleiche absorbierte Energie gleichkommt.

Fig. 1 zeigt die lichtelektrischen Kurven für Cu für drei verschiedene Fälle. Wie man sieht, hat Cu zwei selektive Erhebungen bei ungefähr 200 und 193 mμ, die in den drei Fällen, wo die lichtelektrische Empfindlichkeit eine starke Änderung und die langwellige Grenze eine bedeutende Verschiebung erfährt, genau ihre spektrale Lage beibehalten. Fig. 2 zeigt ebenfalls in drei Fällen das Ergebnis für Al. Dies hat drei selektive Maxima bei 275, 200 und 190 mμ. Auch hier ist genaue Übereinstimmung trotz starker Verschiebung der langwelligen Grenze bzw. Veränderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit festzustellen. Die lichtelektrische Empfindlichkeit des Al kann durch längeres Verbleiben im Vakuum, wie ein Vergleich der Kurven erkennen läßt, bedeutend gesteigert werden. Es zeigt auch besonders deutlich das Fortbestehen der lichtelektrischen Empfindlichkeit

[1]) Die Versuchsanordnung siehe ZS. f. Phys. **81**, 68, 1933.

[2]) *a′* aus *a* umgerechnet unter Annahme einer Reflexionskurve, die dem bei anderen Metallen im kurzwelligen Ultraviolett gemessenen Verlauf analog ist.

über die „langwellige Grenze" hinaus, das auch sonst in allen anderen Fällen von mir beobachtet wurde. Die wellenartige Verzerrung im Mittelteil der Kurven ist wohl auf den (nichtberücksichtigten) Verlauf der Reflexionskurve zurückzuführen.

Diese Messungen wurden mit einem H-gefüllten Entladungsrohr nach E. Lau[1]) als Lichtquelle ausgeführt, das seines *kontinuierlichen* und besonders im kurzwelligen Ultraviolett kräftigen Spektrums wegen zur Feststellung der Selektivitäten viel besser geeignet ist als andere Lichtquellen,

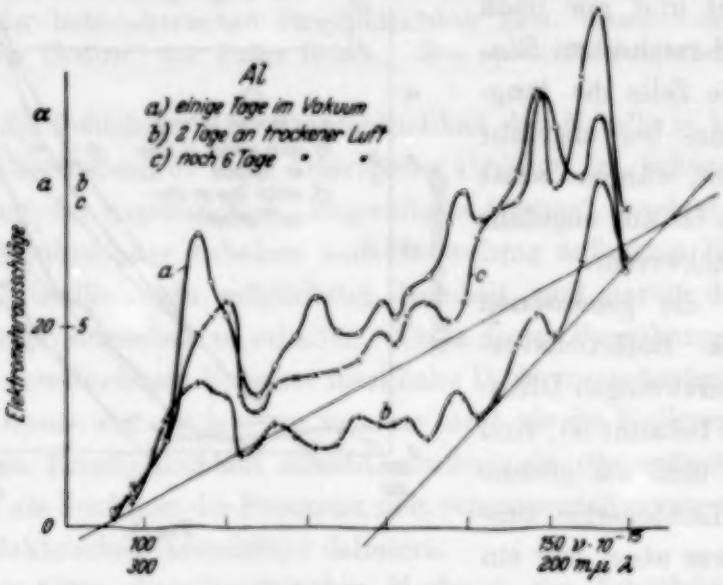


Fig. 2.

die ein Linienspektrum liefern. Darauf dürfte es auch zurückzuführen sein, daß bei den von mir untersuchten Metallen die Selektivitäten von anderen Forschern nicht oder nur teilweise verzeichnet wurden.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. E. Lohr für seine Ratschläge und die Unterstützung meiner Arbeiten, Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer für die leihweise Überlassung des Monochromators meinen besten Dank aussprechen.

Brünn, Physik. Inst. d. Deutsch. Techn. Hochschule, Mai 1933.

[1]) Dessen Lichtenergiekurve siehe l. c. S. 76.

Das selektive Verhalten von Legierungen beim äußeren lichtelektrischen Effekt.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1933.)

In dieser Arbeit wird ein im wesentlichen additives Verhalten der lichtelektrischen Selektivitäten von Legierungen nachgewiesen, das auch noch bei kleinen Prozentgehalten nachweisbar ist.

In der vorangehenden und einer früheren Arbeit[1]) wurde über das selektive lichtelektrische Verhalten von Metallen berichtet. Es war nun weiterhin von Interesse festzustellen, wie die Selektivitäten bei den Legierungen dieser Metalle zum Ausdruck kommen. Dies wird im folgenden an zwei charakteristischen Beispielen gezeigt, und zwar einerseits für die Legierung Cu—Zn—Sn (Messing = $^1/_3$ Zn, $^2/_3$ Cu; Bronze = 84,4% Cu, 5% Zn, 9% Sn, 1,6% Pb), andererseits für die Legierung Sn—Pb (Weichlot = $^1/_3$ Sn, $^2/_3$ Pb).

Wie Fig. 1 erkennen läßt, hat Cu ein Doppelmaximum bei 193 und 200 mμ, Zn bei 270, 255 und 190 mμ. Fig. 3a zeigt ein besonders starkes

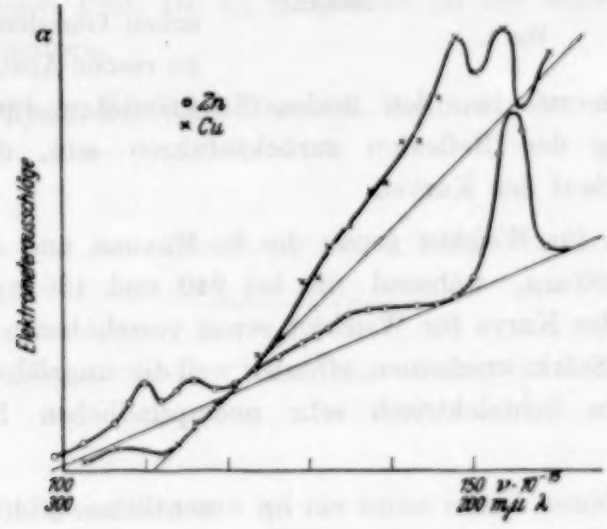


Fig. 1.

Maximum von Sn bei 272 mμ, während das jedenfalls in der Nähe von 200 mμ gelegene Maximum weniger gut zum Ausdruck kommt. Auch bei 245 (und 215 mμ?) dürften Maxima vorhanden sein.

[1]) Franz Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 76, 1933.

Wie in der vorigen Arbeit, sind auch hier die lichtelektrischen Ausschläge bloß auf gleiche einfallende Lichtenergie umgerechnet, da die Reflexionen nicht bekannt sind. Der Deutlichkeit und Zuverlässigkeit des charakteristischen Verlaufs der Kurven kann dies jedoch, wie schon in der vorigen Arbeit dargetan, keinen Abbruch tun[1]).

Fig. 2a zeigt für *Messing* das Auftreten der beiden Zn-Maxima bei 280 und 270 mμ, die demnach etwas verschoben erscheinen, ferner die Überlagerung der Maxima des Cu mit dem Maximum des Zn im Bereich von 193 bis 200 mμ. Die Kurve der *Bronze* (Fig. 2b) zeigt die Überlagerung der Maxima von Zn und Sn bei 275 und 255 mμ, ferner die Überlagerung der Maxima von Cu und Zn im Bereich von 193 bis 200 mμ. Selbst bei diesen geringen Prozentgehalten (von Sn und Zn) treten diese Maxima noch sehr deutlich auf, besonders charakteristisch die Andeutung des starken Sn-Maximums bei 275 mμ.

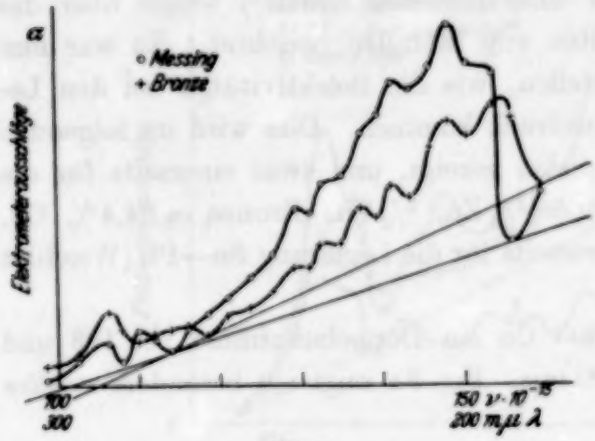


Fig. 2.

Der von der „lichtelektrischen Geraden" abweichende, zu rasche Anstieg beider Kurven im Bereich zwischen den beiden Selektivitäten dürfte auf Nichtberücksichtigung der Reflexion zurückzuführen sein, desgleichen der wellenartige Verlauf der Kurven.

Fig. 3 zeigt für *Weichlot* genau die Sn-Maxima und die Pb-Maxima bei 216 und 200 mμ, während die bei 240 und 186 mμ auftretenden Pb-Maxima in der Kurve für Weichlot etwas verschoben und nicht in der entsprechenden Stärke erscheinen, offenbar weil die ungefähr dort gelegenen Sn-Maxima dem lichtelektrisch sehr unempfindlichen Blei gegenüber dominieren.

Diese Ergebnisse lassen somit ein im wesentlichen additives Verhalten der lichtelektrischen Selektivitäten bei Legierungen erkennen. Nachdem dies festgestellt ist, werden weiterhin Versuche unternommen, welche die

[1]) Die Lage des Reflexionsmaximums ist im allgemeinen so, daß die Berücksichtigung des Reflexionsvermögens die Selektivität noch stärker zum Ausdruck bringt, wie dies besonders an dem Beispiel der Zn zu erkennen ist (siehe ZS. f. Phys. **81**, 78, 1933).

Grenze der prozentualen Beimengung feststellen sollen, die sich lichtelektrisch noch konstatieren läßt. Wenn diese Grenze weit genug herab-

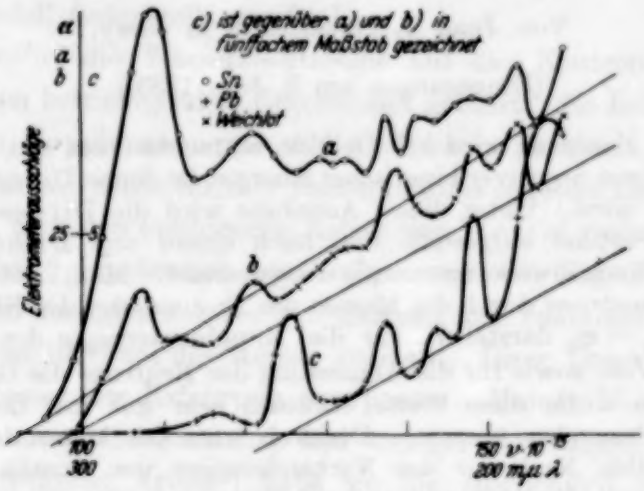


Fig. 3.

reicht, so wäre hiermit eine neue Methode zum qualitativen Nachweis geringer metallischer Beimengungen gegeben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Lohr für sein reges Interesse und die Förderung meiner Arbeiten durch Bereitstellung der erforderlichen Apparate, desgleichen Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer für die leihweise Überlassung des Monochromators.

Brünn, Physik. Institut d. Deutsch. Techn. Hochschule, Mai 1933.

Zur Theorie des Neutrons.

Von **Joan J. Placinteanu** in Jassy.

(Eingegangen am 3. Juni 1933.)

Als Modell des Neutrons wird ein Gebilde betrachtet, das aus einem Proton und einem Elektron negativer kinetischer Energie, im Sinne Diracs, zusammengesetzt gedacht wird. Unter dieser Annahme wird die Diracsche Gleichung einer solchen Partikel aufgestellt und nach einem von Dirac ausgebauten Verfahren die Wechselwirkungsenergie ausgerechnet. Man kann in der Weise die Masse des Neutrons durch die Massen des Protons und des Elektrons in der Form $m_n = m_p - m_e$ darstellen, für die Kopplungsenergie den Wert $2\,m_e c^2$, also 1 Million eVolt, sowie für die Abmessung des Neutrons die Größe $\delta = 4{,}43 \cdot 10^{-13}$ cm finden. Alle diese Werte stimmen sehr gut mit den aus der Erfahrung anzunehmenden überein. Dadurch wird der Massendefekt beseitigt und eine plausible Nachspur des Vorhandenseins von Zuständen negativer kinetischer Energie, die auch von anderen Seiten her (Streuung von Röntgenstrahlen durch Atome) angenommen werden müssen, ermöglicht. Um so mehr ist das erfreulich, als nach Dirac die Zustände negativer Energie dem Elektron positiver Ladung äquivalent zu setzen wären. Solche Partikel sind aber, den vor kurzem durchgeführten Versuchen nach, als wirklich vorhanden anzusehen. Auch der Spin der durch das oben erwähnte Verfahren entstandenen Partikel wird gleich $^1/_2$ gefunden, im Einklang mit der Heisenbergschen Annahme. Wie aber der Spin der einen von den zusammengesetzten Partikeln, automatisch weggeschafft erscheint, hängt offenbar mit der Schrödingerschen „Zitterbewegung" zusammen. Während des, in Einzelheiten unbekannten, Bindungsprozesses entsteht eine Art Interferenz zwischen den beiden zusammentreffenden periodischen Zitterbewegungen. Unter der Bedingung, daß die Kopplungsenergie $2\,m_e c^2$ in Form von Strahlung, nach der Beziehung $2\,m_e c^2 = \varkappa \cdot h\nu$ ($\varkappa$ = ganze Zahl), verloren gehen sollte, erhält man den richtigen Wert des Neutronspins.

1. Ein endgültiges Modell für das Neutron liegt bis heute noch nicht vor. Die verschiedenen theoretischen Ansichten[1]) gehen davon aus, ein passendes Wechselwirkungspotential zwischen den beiden das Neutron bildenden Partikeln (Proton und Elektron) zu finden. Die Behandlungsweise wird gewöhnlich dem Muster der Wasserstofftheorie nachgebildet. Es wird aber ständig dafür gesorgt, die nach der Diracschen Theorie vorkommenden Zustände negativer kinetischer Energie zu vermeiden, obwohl es gewisse Erscheinungen gibt, die gerade diese Zustände zum Vorschein zu bringen scheinen[2]). Aber noch mehr, nach Diracs Auffassung sind die Zustände

[1]) J. L. Destouches, État actuel de la Theorie du Neutron. Paris 1932. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **80**, 587, 1933; S. Flügge, ebenda **81**, 491, 1933; W. Wessel, ebenda **82**, 415, 1933.

[2]) I. Waller, ebenda **61**, 837, 1930.

negativer Energie dem Vorhandensein von Elektronen positiver Ladung äquivalent zu setzen. Solche Elektronen konnten aber neuerdings in der Tat experimentell festgestellt werden[1]).

Die Versuche, die Wasserstofftheorie auf das Neutron anzuwenden, haben zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt. Sie liefern prinzipiell eine zu kleine Kopplungsenergie und sind kaum imstande, den Massendefekt zu erklären. Auch für den Neutronradius ergeben sie einen viel zu kleinen Wert. Eine neu erschienene Arbeit von Wessel vertritt den Standpunkt, daß das Spinpotential das Vorkommen von Eigenfunktionen ermöglicht, die zu Energien nahe $-mc^2$ gehören und Zustände des Elektrons in der Nähe von 10^{-13} cm des Kernes zulassen. Diese Theorie scheint sich zahlenmäßig besser der Erfahrung anzupassen. Meiner Meinung nach ist folgende Auffassung viel einfacher und weniger gezwungen.

In einer früheren Arbeit[2]) habe ich die Möglichkeit einer Bindung zwischen einem Proton und einem Elektron negativer Energie zum ersten Male angenommen, und durch empirische Betrachtungen für die Masse des Neutrons mittels Protonen- und Elektronenmasse, die fast genau experimentell geprüfte Beziehung aufgestellt:

$$m_n = m_p - m_e. \tag{1}$$

In der Tat ist nach Chadwick[3]) $m_n = 1{,}0067$ (mit den Grenzwerten 1,005 und 1,008). Nach (1) folgt aber für $m_p = 1{,}0072$ und $m_e = 0{,}0005$ genau $m_n = 1{,}0067$.

Nun habe ich mir die Frage vorgelegt, ob eine solche Auffassung nach der Diracschen Theorie aufrecht erhalten werden kann. Der Zweck dieser Arbeit ist, zu zeigen, daß man mit Hilfe der Diracschen Theorie unter der obigen Annahme zu einer Gleichung geführt wird, die dem Neutron zuzuschreiben ist. Danach bekommt man eine freiwerdende Kopplungsenergie im Betrage von $2\,m_e c^2$, welche genau dem durch Chadwick (l. c.) gegebenen Wert von 1 Million eVolt gleich ist. Indem man nun weiter auf diese Gleichung ein von Dirac[4]) entwickeltes Verfahren zum Aufsuchen der Wechselwirkungsenergie zweier Partikel anwendet, bekommt man einen Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie, mit dessen Hilfe man einen sehr vernünftigen Wert für den Neutronradius erhält.

---

[1]) C. D. Anderson, Sciences **76**, 238, 1932; Phys. Rev. **43**, 491, 1933; P. M. S. Blackett u. G. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933; I. Curie u. F. Jolliot, C. R. **196**, 1105, 1933.

[2]) J. J. Placinteanu, C. R. **196**, 1474, 1933.

[3]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 692, 1932.

[4]) P. A. M. Dirac, ebenda **136**, 453, 1932 (im folgenden als l. c.).

2. Die Gleichung des Elektrons positiver Energie im äußeren Felde ist nach Dirac[1]) bekanntlich

$$\left\{\frac{W}{c}+\frac{e}{c}A_0+\varrho_1\,\mathfrak{f}\left(\mathfrak{p}+\frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)+\varrho_3 m_e c\right\}\psi=0, \tag{2}$$

während die Gleichung des Elektrons negativer Energie (Dirac, P. Q., S. 274) lautet

$$\left\{-\frac{W}{c}+\frac{e}{c}A_0+\varrho_1\,\mathfrak{f}\left(-\mathfrak{p}+\frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)-\varrho_3 m_e c\right\}\psi=0. \tag{3}$$

Ersetzt man in (2) die Elektronenmasse m_e durch die Protonenmasse m_p, unter Zeichenwechsel der Ladung e, so bekommt man als Gleichung des Protons

$$\left\{\frac{W}{c}-\frac{e}{c}A_0+\varrho_1\,\mathfrak{f}\left(\mathfrak{p}-\frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)+\varrho_3 m_p c\right\}\psi_1=0, \tag{4}$$

wobei ψ die Diracsche Funktion für das Proton bedeutet. Schreiben wir nun in (3) ψ_2 an Stelle von ψ, als Diracs Funktion des Elektrons negativer Energie, so wird nach dem oben erwähnten Diracschen Verfahren

$$\psi=\psi_1\psi_2,$$

die Diracsche Eigenfunktion der von beiden Partikeln gebildeten Korpuskel. Multipliziert man nun (4) von rechts mit ψ_2 und (3) von links mit ψ_1, und bemerkt man, daß Multiplikation von links Multiplikation von rechts mit Zeichenwechsel der Operatoren W und $\mathfrak{p}$ bedeutet (Dirac, P. Q., S. 526), so muß ψ den folgenden beiden Gleichungen gleichzeitig Genüge leisten:

$$\left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t_1}-\frac{e}{c}A_0+\varrho_1\,\mathfrak{f}\,c\left(\mathfrak{p}_1-\frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)+\varrho_3 m_p c^2\right\}\psi=0$$

und

$$\left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2}+\frac{e}{c}A_0+\varrho_1\,\mathfrak{f}\,c\left(\mathfrak{p}_2+\frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)-\varrho_3 m_e c^2\right\}\psi=0.$$

Setzt man $t_1=t_2$, so entsteht aus diesen zwei Gleichungen die einzige Wellengleichung, die ich als Gleichung des Neutrons zu betrachten vorschlage, nämlich

$$\left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\varrho_1\,\mathfrak{f}\,c\,\mathfrak{p}_1+\varrho_1\,\mathfrak{f}\,c\,\mathfrak{p}_2+\varrho_3 m_n c^2\right\}\psi=0, \tag{5}$$

wobei $\hbar=\frac{h}{2\pi}$ (h = Plancksche Konstante) und $m_n=m_p-m_e$ in

[1]) P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik. Leipzig 1930 (im folgenden als Dirac, P. Q. erwähnt).

Übereinstimmung mit (1) gesetzt wurde. Es ist außerdem (Dirac, P. Q., S. 252, 255):

$$p_{x_1} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}, \quad p_{y_1} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y_1} \text{ usw.}, \quad W = i\hbar\frac{\partial}{\partial t},$$

und für ϱ_1 bzw. ϱ_0 die Diracschen Matrizen α_x, α_y, α_z bzw. α_m zu setzen.

Will man nun versuchsweise Gleichung (5) für einen einzigen Freiheitsgrad in kartesischen Koordinaten behandeln, so erhält man

$$\left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - i\hbar c\frac{\partial}{\partial x_1} - i\hbar c\frac{\partial}{\partial x_2} + m_n c^2\right\}\psi = 0, \tag{6}$$

wo man für

$$\alpha_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{und} \quad \alpha_m = \begin{vmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{vmatrix}$$

gewählt hat.

Diese Gleichung (6), als gesonderte Neutrongleichung betrachtet, erlaubt uns einen Schluß über die Energieverhältnisse zu ziehen. In der Tat hat sie die Lösung

$$\psi = e^{\frac{i}{c\hbar}\frac{p_1^2}{2m_p}x_1} e^{\frac{i}{c\hbar}\frac{p_2^2}{2m_e}x_2} e^{\frac{i}{\hbar}Wt}, \tag{7}$$

wobei die Gesamtenergie

$$W = \frac{p_1^2}{2m_p} + \frac{p_2^2}{2m_e} + m_n c^2 \tag{8}$$

aus der kinetischen Energie der beiden Partikel $\frac{p_1^2}{2mp} + \frac{p_2^2}{2me}$ [1]) und der relativistischen Eigenenergie $m_n c^2$ besteht. Man hätte aber eine Eigenenergie in der Größe von $m_p c^2 + m_e c^2$ erwarten müssen, also um $2 m_e c^2$ größer als $m_n c^2$. Man kann diese Tatsache so deuten, daß die Bindung Proton—Elektron unter frei werdender Energie erfolgt. Die Größe dieser Kopplungsenergie ist, wie ersichtlich, $1{,}2 \cdot 10^6$ eVolt, was, wie erwähnt, mit der Erfahrung genau übereinstimmt.

---

[1]) Das soll nicht als ein Widerspruch gegen unsere Grundannahme angesehen werden. Der Bindungsprozeß ist zwar kein mechanischer. Er erfolgt, wie später erklärt wird, unter Begleitung von Erscheinungen, welche mit Interferenzvorgängen vergleichbar sind. Es kann wohl vorkommen, daß während des Koppelungsprozesses ein Teil der Bindungsenergie dazu gebraucht wird, um negative kinetische Energie in positive kinetische Energie des Elektrons umzuwandeln. Der dadurch verursachte Verlust in Koppelungsenergie ist unmerklich; er beträgt in der Tat kaum $^1/_{200}$ davon.

Um das Wechselwirkungspotential der beiden in Berührung kommenden Partikel zu finden, müssen wir nach Dirac (l. c. S. 460) die Wechselwirkung beider Partikel als äußeres Feld vom Potential $V(x_1, y_1, z_1, t_1)$ und $V(x_2, y_2, z_2, t_2)$ dargestellt denken. Gleichung (6) ist dann als nullte Näherung aufzufassen. Wenn man aber den Ausdruck dieser gesuchten Potentialfunktion mit Hilfe der eindimensionalen kartesischen Gleichung (6) ausrechnet, so findet man in Übereinstimmung mit Dirac eine elastische Anziehungskraft, welche zu falschen Werten für den Radius des Neutrons führt; was eigentlich selbstverständlich ist.

3. Ich will nun Gleichung (5) auf Polarkoordinaten umschreiben. So erhält man (Dirac, P. Q., S. 265, 266) für die Neutrongleichung den Ausdruck

$$D\psi \equiv \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - i\hbar c \frac{\partial}{\partial r_1} - i\hbar c \frac{\partial}{\partial r_2} - i\hbar c \frac{1}{r_1} - i\hbar c \frac{1}{r_2} + m_n c^2 \right\} \psi = 0 \quad (9)$$

mit passend gewählten Diracmatrizen α, indem man außerdem für den Gesamtimpuls den Eigenwert $j = +1$ gesetzt hat, was mit der zulässigen Annahme, daß das Neutron dem atomischen Grundzustand entsprechen soll, gleichbedeutend ist.

Als Lösung von (9) findet man ohne weiteres die Eigenfunktion nullter Ordnung

$$\psi_0 = \frac{1}{r_1 r_2} e^{\frac{i}{\hbar c} \frac{p_1^2}{2 m_p} r_1} e^{\frac{i}{\hbar c} \frac{p_2^2}{2 m_e} r_2} e^{\frac{i}{\hbar} W t}$$

mit demselben Wert (8) für die Gesamtenergie W.

Nun seien $V(r_1, t_1)$ und $V(r_2, t_2)$ das Potential des durch die Wechselwirkung entstehenden äußeren Feldes. Schreibt man nach Dirac $V(r, t)$ als Fourierintegral, aber aus Kugelwellen und nicht mehr aus ebenen Wellen gebildet, so erhält man

$$V(r, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} \left\{ a_\nu e^{i\nu\left(t + \frac{r}{c}\right)} + b_\nu e^{i\nu\left(t - \frac{r}{c}\right)} \right\} \mathrm{d}\nu.$$

Die Gleichung erster Näherung wird dann

$$D\psi_1 = \left(eV(r_1, t) + eV(r_2, t)\right) \psi_0,$$

und ergibt

$$\psi_1 = -\frac{e}{2\hbar} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r_1} \left(a_\nu e^{i\nu\left(t + \frac{r_1}{c}\right)} + b_\nu e^{i\nu\left(t - \frac{r_1}{c}\right)} \right) \frac{\mathrm{d}\nu}{\nu} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r_2} \left(a_\nu e^{i\left(t + \frac{r_2}{c}\right)} + b_\nu e^{i\nu\left(t - \frac{r_2}{c}\right)} \right) \frac{\mathrm{d}\nu}{\nu} \right\} \psi_0.$$

Die Gleichung zweiter Näherung lautet

$$D\,\psi_2 = \left(e\,V\,(r_1, t) + e\,V\,(r_2, t)\right)\psi_1. \tag{10}$$

Rechnet man nun die rechte Seite von (10) unter Berücksichtigung der Relationen (Dirac, l. c. S. 463):

$$a_{-\nu'}\,a_\nu = b_{-\nu'}\,b_\nu = \frac{h\,c}{\nu}\,\delta\,(\nu - \nu'),$$

$$a_{-\nu'}\,b_\nu = a_\nu\,b_{-\nu'} = 0,$$

aus, so findet man folgenden Ausdruck

$$-\frac{e^2}{2h}\,\frac{1}{r_1 r_2}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\,\nu}{\nu}\,\frac{h\,c}{\nu}\left(e^{\frac{i}{c}\nu(r_2 - r_1)} + e^{-\frac{i}{c}\nu(r_2 - r_1)}\right)\psi_0$$

$$= -\frac{e^2\,c}{r_1\,r_2}\,\psi_0 \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\,\nu}{\nu^2}\cos\frac{\nu}{c}\,(r_2 - r_1),$$

welcher bis auf eine additive unendlich große Konstante den Wert

$$\frac{e^2}{r_1\,r_2}\,\psi_0\,\pi\,(r_2 - r_1) = \pi\,e^2\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)\psi_0$$

hat. Nun wird die Gleichung (10) die Form erhalten

$$\left\{D - \pi\,e^2\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) - K\right\}\psi = 0,$$

wobei K eine unendlich große Konstante bedeutet. Diese Gleichung kann als Wellengleichung mit Wechselwirkung für das aus beiden Partikeln zusammengesetzte Gebilde aufgefaßt werden. Dann ist aber das hinzugefügte Glied

$$-\pi\,e^2\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \tag{11}$$

als Wechselwirkungsenergie beider in Berührung kommender Partikel zu deuten.

4. Setzen wir

$$\frac{1}{\delta} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2},$$

und erklären wir in dieser Weise δ als Mittelabstand der Partikel, im Moment, wo sie zur stabilen, statischen Korpuskel zusammentreffen, dann wird augenscheinlich δ als Radius des Neutrons zu betrachten sein. Die Wechsel-

wirkungsenergie (11) wird also zur Bildung eines Neutrons benutzt. Sie muß gleich der durch diesen Prozeß freiwerdenden Energie $-2\,m_e c^2$ gesetzt werden. Man erhält so

$$\frac{\pi e^2}{\delta} = 2\,m_e c^2,$$

oder auch

$$\frac{\alpha}{\delta} = \frac{4\,m_e c^2}{h c},$$

wobei $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \backsimeq \frac{1}{137}$, die Feinstrukturkonstante ist. So findet man ersichtlich

$$\delta = \alpha \cdot \frac{h}{4\,m_e c} = 4{,}43 \cdot 10^{-13}\,\text{cm},$$

was mit den von Chadwick angegebenen Werten (nämlich: Blei $7 \cdot 10^{-13}$, Kohlenstoff $3 \cdot 10^{-13}$, Messing $6 \cdot 10^{-13}$) befriedigend übereinstimmt. Die Verschiedenheit der Zahlenwerte rührt vielleicht daher, daß durch Stoßprozesse eigentlich ein Wirkungsradius als Funktion der Ladungszahl Z gefunden wird, so wie es Wessel gemacht hat. Die Abmessungen des Neutrons müssen aber von Z unabhängig sein, was aus unseren Betrachtungen als selbstverständlich hervorgeht. Bemerkenswert ist auch, daß der Spin keineswegs stört.

5. Aus der von uns gewonnenen Gleichung (5) des Neutrons muß sich — falls die oben angegebene Methode richtig sein sollte — auch der „Spin" des so entstandenen Gebildes berechnen lassen. Es ist bekanntlich öfters angenommen worden und besonders von Heisenberg ausdrücklich betont, daß dem Neutron derselbe Spin wie dem Proton zugeschrieben werden muß. Es muß also das Elektron während des Prozesses des Zusammensetzens seinen Spin irgendwie verlieren. Will man, wie es bis jetzt geschah, das Neutron als ein zusammengeschrumpftes Wasserstoffatom betrachten, so ist schwer zu verstehen, wie eine solche Erscheinung zustande kommen könnte.

Nach unserer obigen Betrachtungsweise ist aber leicht zu zeigen, daß in der Tat unser Neutron (5) den Spin $\frac{1}{2}\,\hbar$ (gleich dem des Protons) hat. Dazu schreiben wir Gleichung (5) unter Benutzung der Diracschen α-Matrizen

$$\{W - H\}\,\psi = 0,$$

wobei

$$H = \alpha_x (p_{1x} + p_{2x}) + \alpha_y (p_{1y} + p_{2y}) + \alpha_z (p_{1z} + p_{2z}) + \alpha_m m_n c^2 \quad (12)$$

ist. Als Konstante der Bewegung kann man leicht mit Schrödinger[1]) mit Benutzung von (12) folgende Größe finden:

$$[x,\ p_1 + p_2] + \frac{h}{8\pi i}[\alpha, \alpha].$$

Daraus folgt, daß während des Kopplungsprozesses nur die Bahnimpulse sich geometrisch addieren. Als „Spin" erhält man einfach $\frac{1}{2}\,\mathfrak{f}$, wenn man mit $\mathfrak{f}$ den gewöhnlichen Spinoperator

$$\sigma_1 = i\hbar\,\alpha_2\,\alpha_3, \quad \sigma_2 = i\hbar\,\alpha_3\,\alpha_1, \quad \sigma_3 = i\hbar\,\alpha_1\,\alpha_2$$

bezeichnet. Eine Erklärung dieser überraschenden Erscheinung wird uns die Benutzung des Begriffes der inneren „Zitterbewegung" ermöglichen.

Es seien also mit Schrödinger (l. c.) die genannten Zitterbewegungen durch

$$\left.\begin{aligned} \eta_{1k} &= \alpha_k - c\,H_1^{-1}\,p_{1k} = \eta_{1k}^0\,e^{-\frac{2}{\hbar}\,i\,H_1\,t} \\ \eta_{2k} &= \alpha_k - c\,H_2^{-1}\,p_{2k} = \eta_{2k}^0\,e^{-\frac{2}{\hbar}\,i\,H_2\,t} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

erklärt, wobei H_1 und H_2 die Hamiltonoperatoren des Protons [Gleichung (4)] und des Elektrons negativer Energie [Gleichung (3)] und t die Zeit bedeuten. Daraus folgt

$$\eta_{1k} H_1 = \alpha_k H_1 - c\,p_{1k},$$
$$\eta_{2k} H_2 = \alpha_k H_2 - c\,p_{2k}$$

oder nach Summierung

$$\eta_k = \alpha_k - c\,H^{-1}\,p_k, \tag{14}$$

wobei $H = H_1 + H_2$, $p_k = p_{1k} + p_{2k}$, und

$$\eta_k\,(H_1 + H_2) = \eta_{1k} H_1 + \eta_{2k} H_2 \tag{15}$$

gesetzt wurde. In der Weise definiert (14) die aus den zwei zusammengesetzten Zitterbewegungen (13) entstandene Zitterbewegung, die dem Neutron zugeschrieben werden wird.

Die Definition (15) von η_k enthält gerade eine Bedingung, die wir als eine Art Interferenz der beiden periodischen Bewegungen (13) ansehen können. Dementsprechend setzen wir für (14)

$$\eta_k = \eta_k^0\,e^{-\frac{2}{\hbar}\,i\,H\,t}. \tag{14'}$$

Aus (13), (15) und (14') folgt dann

$$\eta_k^0\,e^{-\frac{2}{\hbar}\,i\,H\,t}\,(H_1 + H_2) = \eta_{1k}^0\,e^{-\frac{2}{\hbar}\,i\,H_1\,t}\,H_1 + \eta_{2k}^0\,e^{-\frac{2}{\hbar}\,i\,H_2\,t}\,H_2.$$

[1]) E. Schrödinger, Berl. Akad. Ber. 1930, S. 10.

Soll diese Relation für alle Zeiten, also auch für $t = 0$, erfüllt sein, so sind die Integrationskonstanten augenscheinlich

$$\eta_k^0 = \eta_{1\,k}^0 = \eta_{2\,k}^0$$

zu setzen. Dann lautet (15)

$$e^{-\frac{2}{\hbar} i H t} H = e^{-\frac{2}{\hbar} i H_1 t} H_1 + e^{-\frac{2}{\hbar} i H_2 t} H_2,$$

oder auch

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} e^{-\frac{2}{\hbar} i H t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} e^{-\frac{2}{\hbar} i H_1 t} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} e^{-\frac{2}{\hbar} i H_2 t}.$$

Durch Integration erhält man

$$1 + e^{-\frac{2}{\hbar} i H t} = e^{-\frac{2}{\hbar} i H_1 t} + e^{-\frac{2}{\hbar} i H_2 t}, \tag{16}$$

indem wir die Integrationskonstante der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt haben.

Schreiben wir die Bedingung (16) nur für den reellen Teil, so folgt

$$1 + \cos\left(-\frac{2}{\hbar}(H_1 + H_2) t\right) = \cos\left(-\frac{2}{\hbar} H_1 t\right) + \cos\left(-\frac{2}{\hbar} H_2 t\right)$$

oder auch

$$\cos\left(-\frac{1}{\hbar}(H_1 + H_2) t\right) = \cos\left(-\frac{1}{\hbar}(H_1 - H_2) t\right).$$

D. h., daß wir für eine Periode $T = 1/\nu$ der Zitterbewegung

$$\frac{2\pi}{\hbar}(H_1 + H_2) T - \frac{2\pi}{\hbar}(H_1 - H_2) T = 2\varkappa\pi$$

($\varkappa$ = ganze Zahl) haben müssen, und schließlich unter Vernachlässigung der kinetischen Glieder

$$2 m_e c^2 = \varkappa \cdot h\nu. \tag{17}$$

Mit anderen Worten, soll in der Tat (14), (14′) die aus den zwei Zitterbewegungen (13) der Komponenten entstandene Zitterbewegung sein, so muß die Bedingung (15) und danach die Relation (17) erfüllt sein. Letztere sagt aber nichts weiter aus, als daß die Kopplungsenergie $2 m_e c^2$ in Form von Strahlung der Frequenz ν ausgesandt werden muß.

Diesen Interferenzteil der Zitterbewegungen kann man als für das Verschwinden des Elektronenspins schuldig ansehen.

Es ist außerdem ausdrücklich zu betonen, daß darin keineswegs die Absicht zu erkennen sein soll, dieser Vorstellung einen physikalischen, wirklichen Sinn zu erteilen. Man hat aber mit Operatoren und nicht mit meßbaren Größen gerechnet.

Und doch ist die Beziehung (17) weiter nichts als die gewöhnliche Bohrsche Frequenzbedingung für die ausgesandte Strahlung. Sie stellt andererseits nach unserer Betrachtungsweise die Bedingung für die Zusammensetzung der inneren Zitterbewegungen dar. Soll man hierin nicht eine allgemeine, wenigstens formale Deutung der Bohrschen Frequenzbedingung erblicken? Was aber den Sinn der negativen Energie anbetrifft, so ist es nicht ohne Interesse, eine Bemerkung Diracs zu erwähnen. In seinem bekannten Buch schreibt Dirac: „Immerhin bleibt es möglich, daß ein solches Elektron (positiver Energie) in einen unbesetzten Zustand negativer Energie fällt. In einem solchen Fall *müßten ein Elektron und ein Proton gleichzeitig verschwinden*, und ihre Energie müßte in Form von Strahlung ausgesandt werden." Könnte man sich aber nicht denken, daß ein Elektron und ein Proton *als solche* verschwinden und zur Entstehung eines neuen Gebildes Anlaß geben? Daher wird aber natürlich nur eine der Kopplungsenergie entsprechende freiwerdende Energie in Form von Strahlung ausgesandt.

Jassy, Seminar für mathematische Physik.

Soll diese Relation für alle Zeiten, also auch für $t = 0$, erfüllt sein, so sind die Integrationskonstanten augenscheinlich

$$\eta_k^0 = \eta_{1\,k}^0 = \eta_{2\,k}^0$$

zu setzen. Dann lautet (15)

$$e^{-\frac{2}{\hbar} i H t} H = e^{-\frac{2}{\hbar} i H_1 t} H_1 + e^{-\frac{2}{\hbar} i H_2 t} H_2,$$

oder auch

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} e^{-\frac{2}{\hbar} i H t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} e^{-\frac{2}{\hbar} i H_1 t} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} e^{-\frac{2}{\hbar} i H_2 t}.$$

Durch Integration erhält man

$$1 + e^{-\frac{2}{\hbar} i H t} = e^{-\frac{2}{\hbar} i H_1 t} + e^{-\frac{2}{\hbar} i H_2 t}, \tag{16}$$

indem wir die Integrationskonstante der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt haben.

Schreiben wir die Bedingung (16) nur für den reellen Teil, so folgt

$$1 + \cos\left(-\frac{2}{\hbar}(H_1 + H_2) t\right) = \cos\left(-\frac{2}{\hbar} H_1 t\right) + \cos\left(-\frac{2}{\hbar} H_2 t\right)$$

oder auch

$$\cos\left(-\frac{1}{\hbar}(H_1 + H_2) t\right) = \cos\left(-\frac{1}{\hbar}(H_1 - H_2) t\right).$$

D. h., daß wir für eine Periode $T = 1/\nu$ der Zitterbewegung

$$\frac{2\pi}{h}(H_1 + H_2) T - \frac{2\pi}{h}(H_1 - H_2) T = 2\varkappa\pi$$

($\varkappa$ = ganze Zahl) haben müssen, und schließlich unter Vernachlässigung der kinetischen Glieder

$$2 m_e c^2 = \varkappa \cdot h\nu. \tag{17}$$

Mit anderen Worten, soll in der Tat (14), (14′) die aus den zwei Zitterbewegungen (13) der Komponenten entstandene Zitterbewegung sein, so muß die Bedingung (15) und danach die Relation (17) erfüllt sein. Letztere sagt aber nichts weiter aus, als daß die Kopplungsenergie $2 m_e c^2$ in Form von Strahlung der Frequenz ν ausgesandt werden muß.

Diesen Interferenzteil der Zitterbewegungen kann man als für das Verschwinden des Elektronenspins schuldig ansehen.

Es ist außerdem ausdrücklich zu betonen, daß darin keineswegs die Absicht zu erkennen sein soll, dieser Vorstellung einen physikalischen, wirklichen Sinn zu erteilen. Man hat aber mit Operatoren und nicht mit meßbaren Größen gerechnet.

Und doch ist die Beziehung (17) weiter nichts als die gewöhnliche Bohrsche Frequenzbedingung für die ausgesandte Strahlung. Sie stellt andererseits nach unserer Betrachtungsweise die Bedingung für die Zusammensetzung der inneren Zitterbewegungen dar. Soll man hierin nicht eine allgemeine, wenigstens formale Deutung der Bohrschen Frequenzbedingung erblicken? Was aber den Sinn der negativen Energie anbetrifft, so ist es nicht ohne Interesse, eine Bemerkung Diracs zu erwähnen. In seinem bekannten Buch schreibt Dirac: „Immerhin bleibt es möglich, daß ein solches Elektron (positiver Energie) in einen unbesetzten Zustand negativer Energie fällt. In einem solchen Fall *müßten ein Elektron und ein Proton gleichzeitig verschwinden*, und ihre Energie müßte in Form von Strahlung ausgesandt werden." Könnte man sich aber nicht denken, daß ein Elektron und ein Proton *als solche* verschwinden und zur Entstehung eines neuen Gebildes Anlaß geben? Daher wird aber natürlich nur eine der Kopplungsenergie entsprechende freiwerdende Energie in Form von Strahlung ausgesandt.

Jassy, Seminar für mathematische Physik.

Zur Schwingungsstruktur im Tetrachlorokohlenstoffspektrum.

Von **J. Horiuti** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1933.)

Die Summe der Frequenzen zweier Normalschwingungen des CCl_4 (315 und 457 cm^{-1}) ist gleich einer dritten Schwingungsfrequenz dieses Moleküls (774 cm^{-1}). Dies verursacht Aufspaltungen in der Schwingungsstruktur, worauf zuerst Fermi hingewiesen hat. Diese Aufspaltungen werden genauer berechnet, und zwar auch für die Fälle, wo bereits im Anfangszustand Schwingungen durch die Temperatur angeregt waren. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit der Beobachtung ist nicht ganz befriedigend.

§ 1. Einleitung. Der Einfluß der Anharmonizität auf die Schwingungen mehratomiger Moleküle ist bei einer großen Zahl der untersuchten Fälle geringfügig. Fermi[1]) zeigte jedoch am Beispiel des CO_2, daß dieser Einfluß beträchtlich werden kann, wenn zwischen den Schwingungsfrequenzen des Moleküls eine einfach-ganzzahlige Relation besteht. Dann kann nämlich etwa zwischen einer Ober- oder Kombinationsschwingung und einer Grundschwingung Resonanz eintreten, durch die die Wirkung der Anharmonizität verstärkt wird. In der quantenmechanischen Berechnung äußert sich dies darin, daß bei alleiniger Berücksichtigung der harmonischen Kräfte verschiedene Schwingungszustände energetisch zusammenfallen[2]), und diese „zufällige Entartung" durch die Wirkung der Anharmonizität aufgehoben wird. Die so entstehende Aufspaltung ist dann viel beträchtlicher als die Termverschiebung, die unter normalen Umständen durch die anharmonischen Kräfte hervorgerufen wird. Damit dieser Effekt auftritt, ist es noch nötig, daß die zusammenfallenden Terme gleiche Symmetrieeigenschaften haben[3]).

Eine solche zufällige Entartung tritt im Oszillationsspektrum des CO_2 auf. Der Tetrachlorokohlenstoff hat die Symmetrie eines regulären Tetra-

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **71**, 250, 1931.

[2]) Oder wenigstens nahezu zusammenfallen.

[3]) Dies heißt, daß die den Termen zugehörenden Eigenfunktionen sich bei Symmetrieoperationen des Moleküls gleich verhalten.

eders. Er besitzt vier Normalschwingungen. Eine totalsymmetrische, bei der die vier Cl-Atome auf der C—Cl-Verbindungslinie schwingen und das C-Atom ruht. Sie liegt bei (457 cm^{-1}). Eine zweifach entartete, bei der die Cl-Atome ihren Abstand vom ebenfalls ruhenden C-Atom nicht ändern (217 cm^{-1}). Und schließlich zwei dreifach entartete Schwingungen (315 und 774 cm^{-1}). Die genaue Form dieser letzten Schwingungen kann man ohne eine genauere Kenntnis der Kräfte im CCl_4 nicht angeben. Sie haben aber beide dieselben Symmetrieeigenschaften, wie etwa die Schwingung des Kohlenstoffatoms im starren Tetraedergerüst[1]). Die Summe der Frequenzen 315 und 457 cm^{-1} ist nun ziemlich genau gleich der dritten Frequenz 774 cm^{-1}.

Schon Fermi hat darauf hingewiesen, daß die Verdoppelung der Linie mit dem Schwerpunkt 774 cm^{-1} im Ultrarotspektrum und im Ramaneffekt auf diese Weise erklärt werden kann. Auch die oben erwähnte Symmetriebedingung ist erfüllt. Denn die 315 cm^{-1}- und die 774 cm^{-1}-Schwingungen haben die gleichen Symmetrieeigenschaften (aus ihrer Ultrarotaktivität geht hervor, daß sie dreifach entartet sind), und die Linie 457 cm^{-1} entspricht einer totalsymmetrischen Oszillation (wie das aus dem Depolarisationsgrad Null im Ramaneffekt geschlossen werden kann). Der Zusammenhang der dreifach entarteten 315 cm^{-1}-Schwingung mit der totalsymmetrischen 457 cm^{-1}-Schwingung ergibt wieder eine dreifach entartete Bewegung, die mit der 774 cm^{-1} gleiche Symmetrieeigenschaft hat.

Die Behandlung des Tetrachlorokohlenstoffs bietet gegenüber den Rechnungen für CO_2[2]) folgende Schwierigkeiten. Erstens treten bei der Tetraedersymmetrie schon bei der Grundschwingung dreifache Entartungen auf, und zweitens sind die CCl_4-Frequenzen kleiner und daher bei Zimmertemperatur schon merklich angeregt. Dadurch vermehrt sich die Anzahl der miteinander zufällig entarteten Zustände in großem Maße, und die Rechnung wird verwickelter.

§ 2. Berechnung. Wir bezeichnen die totalsymmetrische Schwingung mit q. Von den drei miteinander entarteten Zuständen bei 315 cm^{-1} wählen wir drei zueinander orthogonale lineare Schwingungen, die wir ξ, η, ζ nennen. Die drei notwendig entarteten Grundschwingungen bei 774 cm^{-1} bezeichnen wir mit x, y und z, und zwar wählen wir diese Schwingungen so,

---

[1]) Diese Normalschwingungen sind unter anderem bei M. Born, Optik 1933, S. 537 genauer beschrieben und auch in Figuren dargestellt.

[2]) Vgl. außer E. Fermi noch D. M. Dennison, Phys. Rev. (2) **41**, 304, 1932.

daß sie sich in gleicher Weise wie ξ, η und ζ transformieren. Die vierte Normalschwingung (bei 217 cm^{-1}) spielt in unseren Betrachtungen keine Rolle. In der im folgenden verwandten Näherung zeigt die ihr entsprechende Linie keine Aufspaltung, und die Struktur der übrigen Linien hängt nicht davon ab, wie stark sie angeregt ist. Wenn man also die Rechnung ausführt, indem man annimmt, daß diese Schwingung nicht angeregt ist, kommt man trotzdem zum selben Resultat, als wenn man ihre Temperaturanregung mitberücksichtigt hätte. Wir führen sie daher auch nicht in die Rechnung ein.

Eine normierte Schwingungseigenfunktion wollen wir durch ein Produkt von Potenzen symbolisch darstellen. Die einzelnen Faktoren beziehen sich auf die einzelnen Normalschwingungen. Die Exponenten geben an, wie vielfach die betreffende Schwingung angeregt ist. Z. B. bezeichnet q^2xz^3 einen Zustand, in dem die Schwingung q zweifach, die Schwingung x einfach und die Schwingung z dreifach angeregt ist, während alle übrigen Schwingungen unangeregt sind. Um die allgemeine Form der Eigenfunktionen zu erhalten, muß man natürlich die obigen Ausdrücke noch linear zusammensetzen. Interessiert man sich nicht dafür, wie vielfach x, y, z einzeln angeregt sind, sondern will man nur angeben, wie viele Oszillationsquanten auf die drei entarteten Schwingungen zusammen entfallen, so kann man den Zustand des Moleküls durch ein Zahlentripel charakterisieren, wobei die erste, zweite bzw. dritte Zahl die Anzahl der Quanten von der q-Schwingung, der x-, y-, z-Schwingung bzw. der ξ-, η-, ζ-Schwingung angibt. Die Bezeichnung für unser obiges Beispiel lautet dann 2, 4, 0, wobei etwa die 0 andeutet, daß ξ, η und ζ nicht angeregt sind.

Wir nehmen an, daß die anharmonischen Kräfte von den Normalkoordinaten in möglichst niedriger, d. h. dritter Potenz abhängen. Denn die Glieder niedriger Potenz spielen bei Verrückungen, die gegen die Molekülдimensionen klein sind, die größte Rolle. Berücksichtigt man noch, daß eine Kopplung zwischen den 315, 457 und 774 cm^{-1} nur zustande kommt, wenn die Anharmonizität ein Produkt aller drei Normalkoordinaten q, (x, y, z) bzw. (ξ, η, ζ) ist und daß die potentielle Energie bei den Symmetrieoperationen des Tetraeders ungeändert bleiben muß, so ist für sie nur die folgende Form möglich:

$$\varepsilon q\,(x\xi + y\eta + z\zeta). \tag{1}$$

ε ist ein Faktor, der die Größe der Anharmonizität angibt. Er hat die Dimension Energie durch Volumen. x, y und z sowie ξ, η und ζ trans-

formieren sich wie Vektoren, während q einer skalaren Größe analog ist. (1) bleibt nun nicht nur bei den Symmetrieoperationen des Tetraeders invariant, sondern besitzt sogar „Kugelsymmetrie". Dies vereinfacht die Rechnung, hat jedoch andererseits zur Folge, daß bei Berücksichtigung weiterer Glieder in der Anharmonizität noch mehr Aufspaltungen erfolgen würden, als wir bei Berücksichtigung von (1) finden werden.

Wir wollen weiterhin annehmen, daß die Summe der Frequenzen von q und (ξ, η, ζ)[1]) genau gleich ist der Frequenz von (x, y, z).

Die unter diesen Voraussetzungen berechneten Aufspaltungen und die entsprechenden Linearkombinationen der Eigenfunktionen nullter Näherung sind in der folgenden Tabelle für niedrige Quantenzahlen angegeben. Die erste Spalte enthält die Bezeichnungen der miteinander entarteten Zustände. In der zweiten Spalte stehen die Eigenfunktionen. Wenn es dabei mehrere Zustände gibt, die auseinander durch gleichzeitige Permutation von x, y, z und ξ, η, ζ hervorgehen, so wird stets nur einer angegeben. Die dritte Kolonne gibt die Störungsenergien an. Es ist

$$\varepsilon' = \sqrt{\frac{h^3 \nu_1 \nu_2 \nu_3}{8 \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}}\, \varepsilon \qquad (2)$$

ν_1, ν_2 bzw. ν_3 sind die Frequenzen von q, (x, y, z) bzw. (ξ, η, ζ) α_1, α_2 und α_3 sind die Konstanten im harmonischen Anteil der potentiellen Energie

$$E_{\text{har.}} = \tfrac{1}{2}\left[\alpha_1 q^2 + \alpha_2 (x^2 + y^2 + z^2) + \alpha_3 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\right]^2). \qquad (3)$$

In der letzten Spalte steht schließlich die Anzahl der entarteten Zustände. In der ersten Reihe heißt also z. B. die Zahl 3 in der letzten Spalte, daß es drei untereinander entartete Zustände mit der Energieverschiebung $+\varepsilon'$ und drei mit der Energieverschiebung $-\varepsilon'$ gibt.

Die Anharmonizität (1) verursacht eine symmetrische Aufspaltung der Terme. Es treten also Eigenfunktionen mit entgegengesetzt gleicher Störungsenergie auf. (In der Tabelle gehören stets die oberen Vorzeichen und unteren Vorzeichen zusammen.)

---

[1]) Unter dem Zeichen (ξ, η, ζ) verstehen wir eine der drei Schwingungen ξ, η oder ζ.

[2]) Da in den Endformeln nur ε' auftritt, sind unsere Ergebnisse unabhängig von den Konstanten α_1, α_2 und α_3, die aus dem Spektrum nicht ohne weiteres zu entnehmen sind, denn sie hängen auch von der Schwingungsform ab. Nur wenn man ε berechnen will, hat man diese Konstanten nötig.

Um das Ultrarot und Ramanspektrum deuten zu können, müssen noch die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden. Die Intensitäten der Grundschwingungen sind in erster Näherung den Matrixelementen von q bzw. (x, y, z) bzw. (ξ, η, ζ) proportional. Diese können mit Hilfe der Tabelle leicht berechnet werden, wobei nur die Matrixelemente der Koordinate für den harmonischen Oszillator auftreten. Im nächsten Paragraphen werden die Ergebnisse der Intensitätsberechnung graphisch dargestellt und diskutiert. Außer den Grundschwingungen ist im Ramaneffekt und Ultrarotspektrum der erste Oberton von (x, y, z) beobachtet[1]). Das Auftreten dieses Obertons kann seinen Grund entweder in der mechanischen Anharmonizität oder aber in der elektrischen Anharmonizität haben; d. h. es kann das Erscheinen der Oberbande entweder durch Abweichung vom harmonischen Kraftgesetz oder durch einen nicht linearen Zusammenhang zwischen Kernverrückungen und Polarisierbarkeit verursacht sein. Man kann aber zeigen, daß die aus der zufälligen Entartung folgende Struktur der Linie dieselbe bleibt, ob man den einen, den anderen oder beide Gründe für ihr Auftreten annimmt, sofern nur die Anharmonizität und die Polarisierbarkeitsfunktion möglichst niedrigen Grades in den Normalschwingungen (d. h. dritten bzw. zweiten Grades) sind[2]). Man bekommt sogar dieselbe Struktur, ob man für die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von den Kernlagen Glieder vom Typus x^2 oder Glieder wie xy betrachtet. Dies erleichtert die Berechnung der Intensitätsverteilung in dieser Oberschwingung.

§ 3. Ergebnisse. Bei dem absoluten Nullpunkt (d. h. wenn im Anfangszustand keine Schwingung angeregt ist) wird das Aussehen des Spektrums sehr einfach: Die Grundfrequenzen bleiben unaufgespalten bis auf die 774 cm^{-1}-Linie. Letztere wird in zwei gleichstarke Linien aufspalten, da (000) mit $\frac{q\xi + x}{\sqrt{2}}$ und $\frac{q\xi - x}{\sqrt{2}}$ mit gleicher Intensität kombiniert. Der Abstand der Linien wird $2\varepsilon'$. Die bei 1550 cm^{-1} liegende Oberschwingung spaltet sich in drei Linien auf. Zwei sind um $\pm\sqrt{6}\,\varepsilon'$ verschoben und eine liegt in der Mitte (vgl. Zeile 15 der Tabelle). Wir wollen die Berechnung der Intensitätsverteilung auf diese drei Linien als Beispiel dafür angeben, wie man aus der Tabelle die Intensität entnimmt.

---

[1]) Peter Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928; H. H. Marvin, Phys. Rev. **34**, 1616, 1912.

[2]) Der Beweis wurde durch explizites Berechnen der mechanischen und elektrischen Anharmonizität erbracht.

Tabelle 1.

Miteinander entartete Zustände	Eigenfunktionen	Störungsenergie	Entartungsgrad
(101) (010)	$\frac{q\xi \pm x}{\sqrt{2}} \dots$	$\pm \varepsilon'$	3
(102) (011)	$\frac{q\xi^2 \pm x\xi}{\sqrt{2}} \dots \quad \frac{q\eta\zeta \pm \frac{y\zeta + z\eta}{\sqrt{2}}}{\sqrt{2}} \dots$	$\pm \sqrt{2}\,\varepsilon'$	6
	$\frac{y\zeta - z\eta}{\sqrt{2}} \dots$	0	3
(103) (012)	$\frac{q\xi^3 \pm x\xi^2}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta^2\zeta \pm \frac{z\eta^2 + \sqrt{2}\,y\eta\zeta}{\sqrt{3}}}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta\zeta^2 \pm \frac{y\zeta^2 + \sqrt{2}\,z\eta\zeta}{\sqrt{3}}}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\xi\eta\zeta \pm \frac{x\eta\zeta + y\zeta\xi + z\eta\zeta}{\sqrt{3}}}{\sqrt{2}}$	$\pm \sqrt{3}\,\varepsilon'$	10
	$\frac{\sqrt{2}\,z\eta^2 - y\eta\zeta}{\sqrt{3}} \dots \frac{\sqrt{2}\,y\zeta^2 - z\eta\zeta}{\sqrt{3}} \dots \frac{x\eta\zeta - 2y\xi\zeta + z\xi\eta}{\sqrt{6}} \quad \frac{x\eta\zeta - z\xi\eta}{\sqrt{2}}$	0	8
(104) (013)	$\frac{q\xi^4 \pm x\xi^3}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta^3\zeta \pm \frac{z\eta^3 + \sqrt{3}\,y\eta^2\zeta}{\sqrt{4}}}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta\zeta^3 \pm \frac{y\zeta^3 + \sqrt{3}\,z\zeta^3\eta}{\sqrt{4}}}{\sqrt{2}} \dots$ $\frac{q\eta^2\zeta^2 \pm \frac{y\eta\zeta^2 + z\eta^2\zeta}{\sqrt{2}}}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\xi^2\eta\zeta}{\sqrt{2}} \pm \frac{x\xi q\zeta + \frac{\xi^2(\zeta y + \eta z)}{\sqrt{2}}}{2} \dots$	$\pm \sqrt{4}\,\varepsilon'$	15
	$\frac{\sqrt{3}\,z\eta^3 - y\eta^2\zeta}{2} \dots \frac{\sqrt{3}\,y\zeta^3 - z\zeta^2\eta}{2} \dots \frac{y\eta\zeta^2 - z\eta^2\zeta}{\sqrt{2}} \dots \frac{x\xi\eta\xi}{\sqrt{2}} \quad \frac{\xi^2(\zeta y + \eta z)}{2} \dots \frac{\xi^2(\zeta y - \eta z)}{\sqrt{2}} \dots$	0	15

Miteinander entartete Zustände	Eigenfunktionen	Störungsenergie	Entartungsgrad
(105) (014)	$\frac{q\xi^5 \pm x\xi^4}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta^4\zeta}{\sqrt{2}} \pm \frac{\eta^4 z + 2\eta^3\zeta y}{\sqrt{10}} \dots \frac{q\eta\zeta^4}{\sqrt{2}} \pm \frac{\zeta^4 y + 2\zeta^3\eta z}{\sqrt{10}} \dots \frac{q\eta^3\zeta^2}{\sqrt{2}} \pm \frac{\sqrt{3}\eta^2\zeta^2 y + \sqrt{2}\eta^3\zeta z}{\sqrt{10}} \dots$ $\frac{q\eta^2\zeta^3}{\sqrt{2}} \pm \frac{\sqrt{3}\eta^2\zeta^2 z + \sqrt{2}\zeta^3\eta y}{\sqrt{10}} \dots \frac{q\xi^2\eta\zeta}{\sqrt{2}} \pm \frac{\xi^2\zeta y + \xi^2\eta z + \sqrt{3}\xi^2\eta\zeta x}{\sqrt{10}} \dots$ $\frac{q\xi\eta^2\zeta^2}{\sqrt{2}} \pm \frac{\eta^2\zeta^2 x + \sqrt{2}\eta\xi\zeta^2 y + \sqrt{2}\xi\zeta\eta^2 z}{\sqrt{10}} \dots$	$\pm\sqrt{5}\,\varepsilon'$	21
	$\frac{2\eta^4 z - \eta^3\zeta y}{\sqrt{5}} \dots \frac{2\zeta^4 y - \zeta^3\eta z}{\sqrt{5}} \dots \frac{\sqrt{2}\eta^2\zeta^2 y - \sqrt{3}\eta^3\zeta z}{\sqrt{5}} \dots \frac{\sqrt{2}\eta^2\zeta^2 z - \sqrt{3}\zeta^3\eta z}{\sqrt{5}} \dots \frac{\xi^2\zeta y - \xi^2\eta z}{\sqrt{2}} \dots$ $\frac{\sqrt{3}\xi^2\zeta y + \sqrt{3}\xi^2\eta z - 2\xi^2\eta\zeta x}{\sqrt{10}} \dots \frac{\eta\xi\zeta^2 y - \xi\zeta\eta^2 z}{\sqrt{2}} \dots \frac{2\sqrt{2}\eta^2\zeta^2 x - \eta\xi\zeta^2 y - \xi\zeta\eta^2 z}{\sqrt{10}} \dots$	0	24
(201) (110)	$\frac{q^2\xi \pm qx}{\sqrt{2}} \dots$	$\pm\sqrt{2}\,\varepsilon'$	3
(202) (111) (020)	$\frac{\sqrt{2}q^2\xi^2 \pm \sqrt{3}\,qx\xi + x^2}{\sqrt{6}} \dots \frac{\sqrt{2}q^2\eta\zeta \pm \sqrt{3}q\frac{z\eta + y\zeta}{\sqrt{2}} + xy}{\sqrt{6}} \dots$	$\pm\sqrt{6}\,\varepsilon'$	6
	$\frac{q^2\xi^2 - \sqrt{2}x^2}{\sqrt{3}} \dots \frac{q^2\eta\zeta - \sqrt{2}xy}{\sqrt{3}} \dots \frac{qz\eta - y\zeta}{\sqrt{2}} \dots$	0	9

Miteinander entartete Zustände	Eigenfunktionen	Störungsenergie	Entartungsgrad
(203)	$\frac{\sqrt{3}\,q^3\,\xi^3 \pm \sqrt{5}\,q\,x\,\xi^2 + \sqrt{2}\,x^2\,\xi}{\sqrt{10}} \dots \quad \frac{\sqrt{3}\,q^2\,\eta^2\,\zeta \pm \sqrt{5}\,q\,\frac{\sqrt{2}\,y\,\eta\,\zeta + \eta^2 z}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\,\frac{\sqrt{2}\,\eta\,y z + y^2\zeta}{\sqrt{3}}}{\sqrt{10}} \dots$ $\frac{\sqrt{3}q^2\zeta^2\eta \pm \sqrt{5}\,q\,\frac{\sqrt{2}\,z\,\eta\,\zeta + \zeta^2 y}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\,\frac{\sqrt{2}\,\zeta\,y z + z^2\eta}{\sqrt{3}}}{\sqrt{10}} \dots \quad \frac{\sqrt{3}q^2\,\xi\,\eta\,\zeta \pm \sqrt{5}q\,\frac{x\,\eta\,\zeta + y\,\zeta\,\xi + z\,\xi\,\eta}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\,\frac{\xi\,y z + \eta\,z x + \zeta\,x y}{\sqrt{3}}}{\sqrt{10}}$	$\pm\sqrt{10}\,\varepsilon'$	10
(112) (021)	$\frac{\sqrt{2}\,q^2\,\xi^3 - \sqrt{3}\,x^2\,\xi}{\sqrt{5}} \dots \quad \frac{\sqrt{2}\,q^2\,\eta^2\,\zeta - \sqrt{2}\,\eta\,y z - y^2\zeta}{\sqrt{5}} \dots \quad \frac{\sqrt{2}\,q^2\,\eta\,\zeta^2 - \sqrt{2}\,\zeta\,y z - z^2\,\eta}{\sqrt{5}} \dots$ $\frac{\sqrt{2}\,q^2\,\xi\,\eta\,\zeta - \xi\,y z - \eta\,z x - \zeta\,x y}{\sqrt{5}}$	0	10
	$q\,\frac{y\,\eta\,\zeta - \sqrt{2}\,\eta^2 z}{\sqrt{6}} \pm \frac{\eta\,y z - \sqrt{2}\,\zeta\,y^2}{\sqrt{6}} \dots \quad q\,\frac{z\,\eta\,\zeta - \sqrt{2}\,\zeta^2 y}{\sqrt{6}} \pm \frac{\zeta\,y z - \sqrt{2}\,\eta\,z^2}{\sqrt{6}} \dots$ $q\,\frac{x\,\eta\,\zeta - 2\,y\,\zeta\,\xi + z\,\xi\,\eta}{\sqrt{12}} \pm \frac{\xi\,y z - 2\,\eta\,x z + \zeta\,x y}{\sqrt{12}} \quad q\,\frac{x\,y\,\zeta - z\,\xi\,\eta}{2} \pm \frac{\xi\,y z - \zeta\,x y}{2}$	$\pm\,\varepsilon'$	8
(301) (210)	$\frac{q\,\xi^3 \pm q^2\,x}{\sqrt{2}} \dots$	$\pm\sqrt{3}\,\varepsilon'$	3
(302) (211)	$\frac{\sqrt{3}\,q^3\,\xi^2 \pm \sqrt{5}\,q^2\,\xi\,x + \sqrt{2}\,q\,x^2}{\sqrt{10}} \dots \quad \frac{\sqrt{3}\,q^3\,\eta\,\zeta \pm \sqrt{5}\,q^2\,\frac{y\,\zeta + z\,\eta}{\sqrt{2}} + \sqrt{2}\,q\,x\,y}{\sqrt{10}} \dots$	$\pm\sqrt{10}\,\varepsilon'$	6
(120)	$\frac{\sqrt{2}\,q^3\,\xi^2 - \sqrt{3}\,q\,x^2}{\sqrt{5}} \dots \quad \frac{\sqrt{2}\,q^3\,\eta\,\zeta - \sqrt{3}\,q\,x\,y}{\sqrt{5}} \dots \quad q^2\,\frac{z\,\eta - y\,\zeta}{\sqrt{2}} \dots$	0	9

Wir sagten schon oben, daß man dieselbe Intensitätsverteilung bekommt, was für Annahmen man über die Anharmonizität, die das Auftreten des Obertons verursacht, auch macht, wenigstens so lange man die Anharmonizität als eine Funktion möglichst geringen Grades der Normalkoordinaten annimmt. Wir wollen als Grund für das Auftreten des Obertons für die Änderung der Polarisierbarkeit mit der Kernlage ein Glied $c\,(x^2 + y^2 + z^2)$ annehmen. Dann kombiniert (000) mit den zur Eigenwertverschiebung 0 gehörigen Eigenfunktionen $\frac{q^2\xi^2 - \sqrt{2}\,x^2}{\sqrt{3}}$ ... mit dem Moment $c\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\sqrt{2}$, wobei der Faktor $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ von der Eigenfunktion des Endzustandes und der zweite Faktor $\sqrt{2}$ vom Matrixelement der Koordinate x^2 herrührt. Mit den zu den Eigenwerten $\pm\sqrt{6}$ gehörenden Eigenfunktionen $\frac{\sqrt{2}q^2\xi^2 \pm \sqrt{3}qx\xi + x^2}{\sqrt{6}}$ ... kombiniert (000) mit dem Moment $c\frac{1}{\sqrt{6}}\sqrt{2}$. Die Übergangswahrscheinlichkeit in die übrigen Zustände ist Null. Da die Intensitäten sich wie die Quadrate des Momentes verhalten, bekommen wir für die Linien mit den Verschiebungen $-\sqrt{6}$, 0, $\sqrt{6}$ die relativen Intensitäten $^1/_6$, $^2/_3$, $^1/_6$.

Für Zimmertemperatur (18°) müssen auch die übrigen Schwingungszustände als Anfangszustände zugelassen werden. Sie sind mit entsprechenden Boltzmannfaktoren zu versehen. Die Ergebnisse sind für die Banden 315, 457, 774 und 1550 cm^{-1} in den Fig. 1 bis 4 dargestellt. Die Abszisse ist die Frequenzverschiebung in den Einheiten ε'. Die Ordinaten sind die relativen Intensitäten. Es wurden alle Übergänge berücksichtigt, deren Beitrag mehr als 1% der intensivsten Linie ausmacht. Für die Linien 315, 457 und 774 cm^{-1} kommt man dabei mit den in den Tabellen angegebenen Eigenfunktionen aus. Für die Bande 1550 mußten noch einige komplizierte Eigenfunktionen berechnet werden, die wir aber in der Tabelle nicht aufgeführt haben.

§ 4. Diskussion. Die in den Figuren dargestellten Intensitäten stimmen mit den experimentellen Resultaten nicht vollständig überein. Bei dem Vergleich muß man berücksichtigen, daß die Linien wegen der Rotation und des Isotopieeffektes noch eine feinere Struktur bzw. bei der üblichen Auflösung eine Verbreiterung zeigen müssen. Wie aber die bei 774 cm^{-1} gefundene Doppellinie zeigt, ist ε' so groß, daß diese Verbreiterung die hier berechneten Effekte nicht überdecken kann.

Die Linie 315 cm^{-1} soll unverschoben bleiben und es sollen nur äußerst schwache Linien auftreten. Letztere wurden bis jetzt nicht gefunden, was aber wegen ihrer geringen Intensität auch nicht zu erwarten war[1]). Die Linie 457 cm^{-1} müßte wesentlich stärkere Begleitlinien zeigen. Dabei sollte nach der Figur nur 47,7% der Gesamtintensität auf die unverschobene Linie entfallen. Daß diese Bande z. B. in den schönen Aufnahmen von Langseth außer dem Isotopieeffekt keine weitere Struktur zeigt, scheint uns schwer verständlich. Die Linie 774 cm^{-1} zeigt experimentell eine Verdoppelung, wie das auch zu erwarten war. Der Abstand der beiden Maxima soll nach Fig. 3 nicht genau gleich $2\varepsilon'$ sein, da die Linien bei $\pm\sqrt{2}\,\varepsilon'$ zur Intensität noch beträchtlich beitragen. Es sollte auch eine unverschobene Linie (774 cm^{-1}) auftreten, die etwa 16,8% der Gesamtintensität enthält. Wegen Rotationsverbreiterung und Isotopieeffekt ist es nicht ausgeschlossen, daß man sie nicht als getrennte Bande betrachten kann. Immerhin dürfte die Intensität bei 774 cm^{-1} (also in der Mitte zwischen den beiden Maxima) nicht auf Null sinken. Es wäre interessant, den Intensitätsverlauf genauer zu untersuchen.

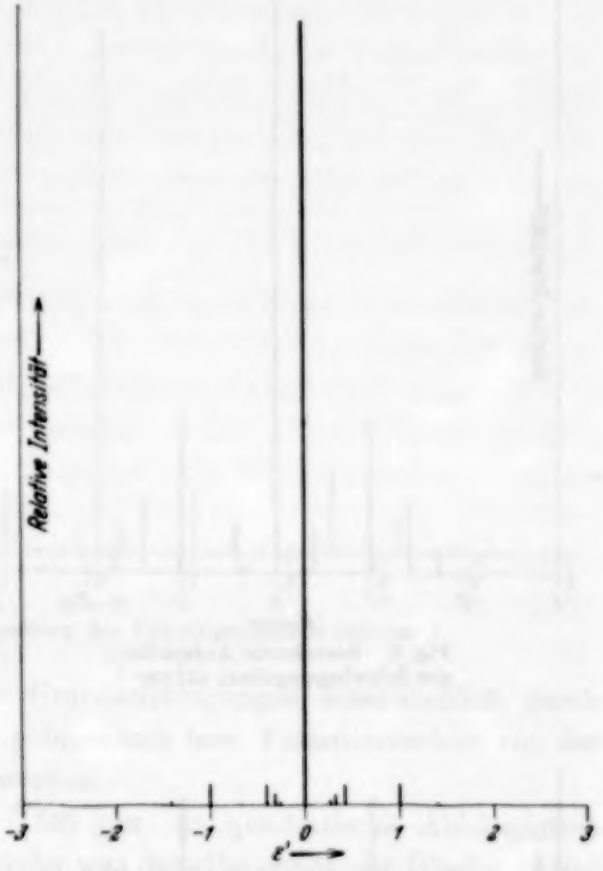


Fig. 1. Berechnete Aufspaltung der Schwingungslinie 315 cm^{-1}.

[1]) Es sei noch bemerkt, daß die von A. Langseth (ZS. f. Phys. **72**, 350, 1931) gefundene geringe Aufspaltung der Linie 315 cm^{-1} durch die Wirkung der Anharmonizität (bei Abwesenheit von Resonanz) erklärt werden könnte. Eine quantitative Deutung wird dadurch erschwert, daß diese Aufspaltung (= 3 cm^{-1}) bereits in der Größenordnung des Isotopieeffektes und der Rotationsstruktur liegt. Die Annahme von Langseth, daß die Aufspaltung durch eine Abweichung von der genauen Tetraederstruktur herrührt, scheint uns keineswegs zwingend.

Bei der 1550 cm^{-1}-Linie hat wieder die unverschobene Frequenz die größte Intensität. Es müßten noch eine Reihe von Begleitlinien teilweise in größerem Abstand auftreten. Schaefer[1]) gibt nun zwar an, daß die 1550-Linie ähnlich wie die Linie bei 774 cm^{-1} doppelt ist, was unserer Erwartung widersprechen würde. Marvin[2]) und Pringsheim und Rosen[3]) geben aber nur eine einfache Frequenz an. Eine genauere Untersuchung dieser Linie wäre erwünscht, wobei auch festgestellt werden könnte, ob die Begleitlinien (die hier etwas größere Verschiebungen haben) sich durch Nebenmaxima oder eventuell nur durch eine Verbreiterung bemerkbar machen.

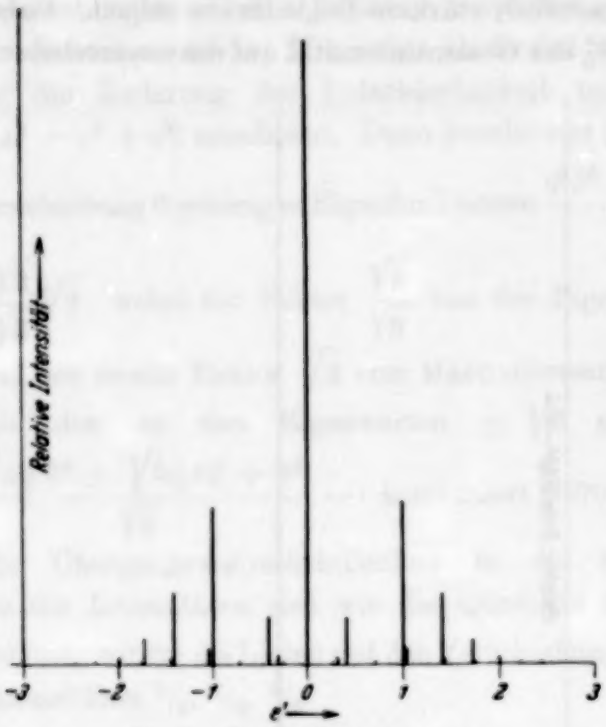


Fig. 2. Berechnete Aufspaltung der Schwingungslinie 457 cm^{-1}.

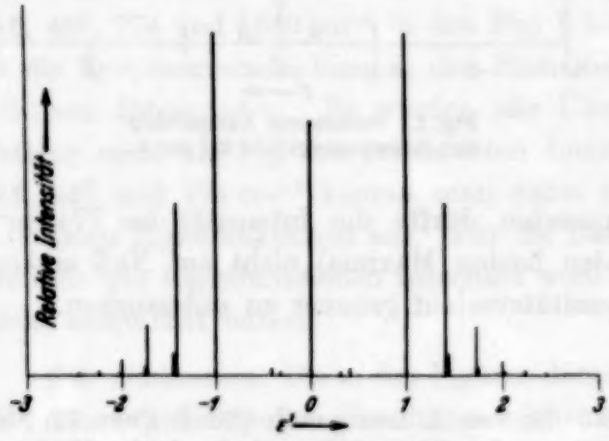


Fig. 3. Berechnete Aufspaltung der Schwingungslinie 774 cm^{-1}.

Da unsere Resultate nicht in vollem Einklang mit dem Experiment stehen, wollen wir nochmals auf unsere Voraussetzungen zurückkommen. Wir haben nämlich angenommen:

1. Daß die Summe der Frequenzen (ξ, η, ζ) und q genau gleich der Frequenz (x, y, z) ist. In Wirklichkeit besteht ein Unterschied von

[1]) Clemens Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.
[2]) H. H. Marvin, Phys. Rev. **34**, 161, 1912.
[3]) Peter Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.

$2\,cm^{-1}$ [1]), der aber bei der Größe von ε' vernachlässigt werden kann. Das Fallenlassen dieser Annahme würde unter anderem eine Intensitätsasymmetrie verursachen [2]).

2. Daß die Aufspaltungen durch Glieder dritten Grades in der potentiellen Energie verursacht werden.

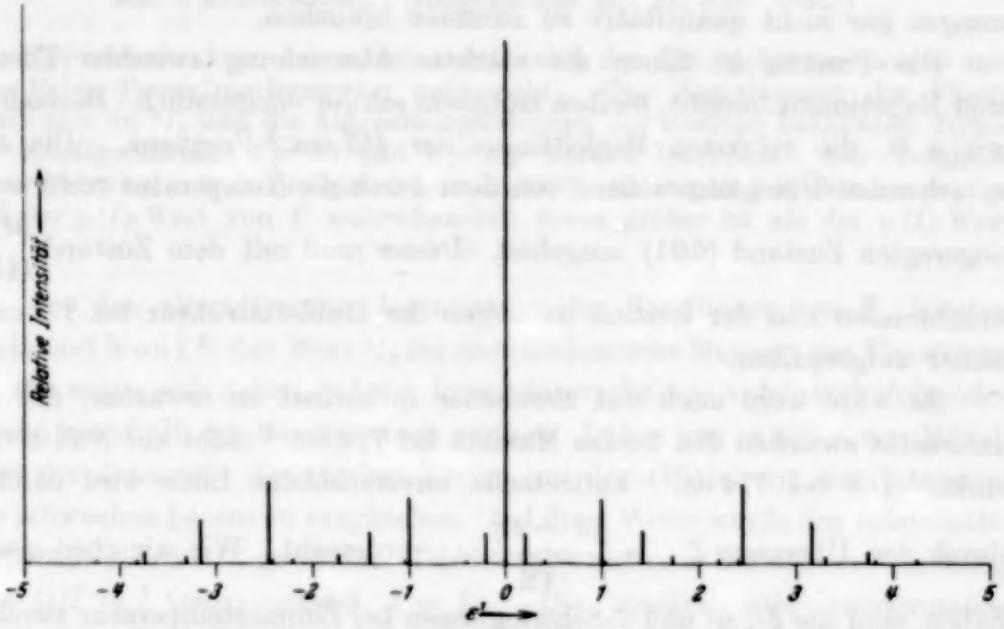


Fig. 4. Berechnete Aufspaltung der Schwingungslinie 1550 cm^{-1}.

3. Daß die Intensität der Grundschwingungen ausschließlich durch die lineare Abhängigkeit des Dipolmoments bzw. Polarisierbarkeit von der Normalkoordinaten bestimmt werden.

4. Daß für den Oberton 1550 nur die quadratische Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften (oder was dasselbe ergibt, die Glieder dritter Potenz in der potentiellen Energie) maßgebend sind.

Nun hat Placzek [3]) gezeigt, daß die dritte Voraussetzung keineswegs gerechtfertigt ist, daß vielmehr die Berücksichtigung der höheren Glieder im Dipolmoment oder in der Polarisierbarkeit die Linienstruktur wesentlich beeinflußt. Es geht nämlich dabei die Symmetrie der Intensitätsverteilung

[1]) Dies ist der Unterschied zwischen Summe der 315 cm^{-1} und 457 cm^{-1}-Linien von dem Mittelpunkt des Dubletts bei 774 cm^{-1}. Es ist bei Berücksichtigung weiterer Glieder in der Anharmonizität nicht ganz sicher, daß man diesen Mittelpunkt mit der unverschobenen Frequenz identifizieren darf. Der Fall, daß die Resonanz nicht streng erfüllt ist, wurde von D. M. Dennison, Phys. Rev. (2) **41**, 304, 1932, am Beispiel des CS_2 untersucht.

[2]) Allerdings ist nach der Messung von Langseth der etwas kurzwelligere Komponent etwas breiter.

[3]) Handb. d. Radiologie.

verloren, d. h. es können z. B. bei der 774 cm^{-1}-Linie die beiden um ε' und $-\varepsilon'$ verschobenen Linien auch bei genauer Resonanz verschieden stark sein. Aber eben die symmetrische Verteilung der Intensität scheint bei der Linie 774 cm^{-1} ziemlich gut erfüllt zu sein. Auch die Voraussetzungen 2. und 4. werden einen ähnlich starken Einfluß haben, so daß unsere Rechnungen gar nicht quantitativ zu stimmen brauchen.

Die Punkte, in denen die stärkste Abweichung zwischen Theorie und Experiment besteht, bleiben trotzdem schwer verständlich. Betrachten wir z. B. die stärksten Begleitlinien der 457 cm^{-1}-Frequenz. Die entsprechenden Übergänge sollten von dem durch die Temperatur recht stark angeregten Zustand (001) ausgehen. Dieser muß mit dem Zustand $\begin{matrix}(010)\\(101)\end{matrix}$ kombinieren und der letztere ist wegen der Dublettstruktur bei 774 cm^{-1} sicher aufgespalten.

Es wäre wohl auch mit ziemlicher Sicherheit zu erwarten, daß die Intensität zwischen den beiden Maxima bei 774 cm^{-1} nicht auf Null herabsinkt. Die bei 774 cm^{-1} auftretende unverschobene Linie wird nämlich durch den Übergang $\zeta_{\dots} \to \frac{yz - z\eta}{\sqrt{2}} \cdots$ verursacht. Wie wir eben gesagt haben, sind die ξ-, η- und ζ-Schwingungen bei Zimmertemperatur ziemlich stark angeregt. Man kann auch zeigen, daß die kombinierenden Zustände (insbesondere $\frac{y\zeta - z\eta}{\sqrt{2}} \cdots$) bei Berücksichtigung höherer Glieder in der Anharmonizität nicht weiter aufspalten und ihre Energie auch nicht wesentlich verschoben wird[1]). Es wäre auch schwer möglich, die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von den Kernlagen so einzurichten, daß die Übergangswahrscheinlichkeit verschwindet.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die schwache Linie 653,8 cm^{-1}, die Langseth im Ramanspektrum des CBr_4 neben der vermutlichen Grundfrequenz 671,7 cm^{-1} gefunden hat, anscheinend nicht durch zufällige Entartung erklärt werden kann.

Die Anregung zur vorliegenden Arbeit geht auf Herrn Dr. Placzek zurück. Ich möchte ihm, sowie Herrn Dr. Teller, durch dessen Hilfe die Arbeit wesentlich gefördert wurde, herzlichst danken.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut.

[1]) Die Energieverschiebung hat hierbei die Größenordnung, die sie auch bei Abwesenheit von Resonanz besitzt.

Hyperfeinstruktur im Bogenspektrum des Fluors.

Von **J. Stuart Campbell**[1]), z. Z. in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1933.)

Die Hyperfeinstruktur der wichtigsten Linien des F I-Spektrums wurde mit dem Fabry-Perot-Interferometer untersucht. Das Kernmoment des Fluors ergab sich zu $^1/_2$ und die Aufspaltungsfaktoren der meisten bekannten Terme der Konfigurationen $2\,p^4\,3\,s$ und $2\,p^4\,3\,p$ wurden bestimmt. Der Vergleich dieser Faktoren mit denjenigen der analogen Terme des Br I-Spektrums ergibt, daß der $g\,(I)$-Wert von F wahrscheinlich etwas größer ist als der $g\,(I)$-Wert von Br.

Aus den alternierenden Intensitäten der Bandlinien von F_2 leiteten Gale und Monk[2]) den Wert $^1/_2$ für das mechanische Moment des Fluorkerns ab. Es zeigte sich dabei, daß das Intensitätsverhältnis aufeinanderfolgender Linien innerhalb der Banden stark variiert. Daher war es nötig, den Mittelwert der Intensität der starken Linien mit dem Mittelwert der Intensität der schwachen Linien zu vergleichen. Auf diese Weise wurde das Intensitätsverhältnis gleich 3 : 1 geschätzt. Daraus folgt nach der bekannten Beziehung $(I+1)/I = \frac{3}{1}$ entsprechend $I = \frac{1}{2}$. Die starken und einigermaßen regelmäßigen Schwankungen in den Intensitäten wurden als Störung des Anfangsterms gedeutet, die außer den Intensitäten auch die Frequenzen der Linien beeinflußte.

In der vorliegenden Untersuchung wurde eine Hyperfeinstruktur in den Linien des Fluorbogenspektrums beobachtet, die eindeutig zu der Annahme eines Kernmoments $I = \frac{1}{2}$ führt. Dieser Nachweis zeigt, daß in Fällen von derartig gestörten Banden wie die F_2-Banden die oben genannte Mittelwertbildung der Intensitäten zur Bestimmung des Kernmoments berechtigt ist. Daneben ist Fluor eins der wenigen Beispiele, wo sich sowohl aus der Hyperfeinstruktur wie auch aus den Banden das gleiche Kernmoment quantitativ bestimmen läßt.

Das F-Spektrum wurde auf einfache Weise erzeugt. In eine Hohlkathode, die aus einem dünnwandigen Kohlezylinder von 10 cm Länge und 2 cm Durchmesser bestand, wurde eine kleine Menge KF gebracht. Bei einem Entladungsstrom von 1,5 Amp. in einer Heliumatmosphäre von 1 mm Druck erhitzte sich die Kathode zu heller Rotglut, das Kaliumfluorid dissoziierte und ergab starke Fluorbogenlinien. Im blauen Teil

[1]) National Research Fellow.

[2]) H. G. Gale u. G. S. Monk, Astrophys. Journ. **69**, 77, 1929.

des Spektrums wurden einige F II-Linien beobachtet, diese waren jedoch ziemlich schwach. Im Rot und nahen Ultrarot, wo das ganze F I-Spektrum liegt, traten außer ihnen lediglich He-, K- und in einigen Aufnahmen Ne-Linien auf.

Die Feinstrukturen wurden mit einem Etalon nach Perot-Fabry untersucht, der in der üblichen Weise in den parallelen Strahlengang eines Zeiss-Dreiprismenapparates eingefügt war. Mit nach der von Ritschl[1]) angegebenen Verdampfungsmethode stark versilberten Spiegeln konnten selbst die schwächeren F I-Linien mit Expositionszeiten von 2 Stunden erhalten werden. Nach dieser Zeit mußte das vollständig verdampfte Kaliumfluorid ersetzt werden. Verschiedene Etalonplattenabstände wurden verwandt. Bei 2 mm waren die weiteren Strukturen bereits getrennt; es lohnte sich nicht, größere Plattenabstände als 10 mm zu benutzen, da sich der Dopplereffekt der Linienverbreiterung bei den hohen verwandten Temperaturen zu stark bemerkbar machte. Da es sich bei der Deutung der Hyperfeinstrukturen um die $\Delta\nu$ handelt, stört die Dopplerverbreiterung im Ultrarot nicht so sehr wie bei kürzeren Wellenlängen.

Das F I-Spektrum, das zuerst eingehend von Gale und Monk[2]) identifiziert wurde, ist von Dingle[3]) eingeordnet worden. Nach dieser Einordnung sind die hier untersuchten Linien Übergänge zwischen den den Konfigurationen $2p^4 3s$ und $2p^4 3p$ der Grenze ^3P des Ions zugeordneten Termen. Tabelle 1 enthält die untersuchten Linien, ihre Intensitäten, ihre Klassifikation und die beobachteten Hyperfeinstrukturen. Da bei allen Linien nur ein Dublett gemessen werden konnte, ist in der vierten Reihe als Struktur die Aufspaltung dieses Dubletts angegeben. Die Buchstaben r und v in der fünften Reihe geben an, ob die schwächere Komponente auf der roten oder violetten Seite der stärkeren liegt. Einige Linien, bei denen die Dublettaufspaltung nicht vollständig aufgelöst ist, die jedoch deutlich eine unsymmetrische Verbreiterung zeigen, sind durch einen Stern hervorgehoben. Die Aufspaltung dieser Linien wurde abgeschätzt durch Vergleich mit der Breite der Komponenten benachbarter wohl aufgespaltener Linien. Wenn man diesen Vergleich für eine Reihe von Ordnungen des Perot-Fabry-Bildes durchführt, so sind die so erhaltenen Resultate in guter Übereinstimmung. Die Mittelwerte der mit einem Stern bezeichneten Linien könnten als bis auf etwa 10% genau bezeichnet werden. Daher ist bei ihnen nur eine Stelle angegeben.

---

[1]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **69**, 578, 1931.
[2]) H. G. Gale u. G. S. Monk, Astrophys. Journ. **59**, 125, 1924.
[3]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 323, 1926; **117**, 407, 1928.

Tabelle 1. Hyperfeinstruktur. Fluor. Bogenlinien.

Wellenlänge	Intensität	Einordnung	Struktur	
6239,7	10	$s\,^4P_3 - p\,^4S_2$	0,267	v
6348,5	8	$s\,^4P_2 - p\,^4S_2$	eng	
6413,7	6	$s\,^4P_1 - p\,^4S_2$	eng	
6569,8	1 —	$s\,^4P_3 - p\,^2D_3$	eng §	
6580,4	1 —	$s\,^4P_2 - p\,^2D_2$	eng	
6650,7	1	$s\,^4P_1 - p\,^2D_2$	0,10 •	r
6690,5	2	$s\,^4P_2 - p\,^2D_3$	0,153	r
6708,3	1	$s\,^4P_3 - p\,^4D_2$	0,231	v
6774,0	4	$s\,^4P_3 - p\,^4D_3$	0,155	v
6795,6	1	$s\,^4P_2 - p\,^4D_1$	eng	
6834,3	2	$s\,^4P_2 - p\,^4D_2$	eng	
6856,1	6	$s\,^4P_3 - p\,^4D_4$	eng §	
6870,3	0	$s\,^4P_1 - p\,^4D_1$	eng	
6902,5	1	$s\,^4P_2 - p\,^4D_3$	0,08 •	r
6909,9	0	$s\,^4P_1 - p\,^4D_2$	0,04 •	r
7037,6	1	$s\,^2P_2 - p\,^2P_2$	$\sim$ 0,2 •	v
7128,0	1	$s\,^2P_1 - p\,^2P_1$	$\sim$ 0,1 •	symm.
7202,4	2	$s\,^2P_1 - p\,^2P_2$	$\sim$ 0,1 •	symm.
7311,1	2	$s\,^2P_2 - p\,^2S_1$	0,135	v
7332,0	5	$s\,^4P_3 - p\,^4P_2$	0,144	v
7398,7	8	$s\,^4P_3 - p\,^4P_3$	0,161	v
7425,7	3	$s\,^4P_2 - p\,^4P_1$	0,06 •	v
7489,0	1	$s\,^2P_1 - p\,^2S_1$	eng	v?
7552,2	2	$s\,^4P_2 - p\,^4P_3$	0,07 •	r
7573,5	1	$s\,^4P_1 - p\,^4P_2$	0,125	r

§ Weiteres über diese Linien im Text. • Nicht ganz aufgelöst.

Die Deutung, die zu der Annahme $I = \frac{1}{2}$ führt, folgt vielleicht am besten aus der Linie λ 6239 ($s\,^4P_3 - p\,^4S_2$), die die größte Aufspaltung zeigt. Messungen mit Plattenabständen von 5 und 10 mm ergeben Aufspaltungen, die sich um weniger als $^1/_2$% von dem Wert $\Delta\nu = 0{,}267$ cm^{-1} unterscheiden. Die anderen Kombinationen, die den $p\,^4S_2$-Term enthalten, nämlich Kombinationen mit $s\,^4P_2$ und $s\,^4P_1$, ergeben ziemlich enge Linien (s. Fig. 1). Andererseits zeigen beinahe alle anderen Kombinationen mit $s\,^4P_3$ verhältnismäßig weite Strukturen. Daher muß die Aufspaltung der Linie λ 6239 fast vollständig dem $s\,^4P_3$-Term zugeschrieben werden und, weil dieser Term mit einem j-Wert $^5/_2$ nur zweifach ist, muß $I = \frac{1}{2}$ sein, da die Zahl der Hyperfeinstrukturterme für $J > 1$ stets $2J + 1$ ist.

Die Aufspaltungen der Terme und die Aufspaltungsfaktoren A sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Mit $I = \frac{1}{2}$ sind die A-Werte gleich $\Delta\nu/(J + \frac{1}{2})$. Bei der Ableitung der Werte $\Delta\nu$ der einzelnen Terme wurde von dem Term $s\,^4P_3$ ausgegangen, der in sieben verschiedenen Kombinationen vorkommt. Der Wert $\Delta\nu = 0{,}27$ cm^{-1} der Aufspaltung dieses Terms ist der abgerundete Wert der Aufspaltung der Linie λ 6239, worauf weiter oben

Tabelle 2. Termaufspaltungen.

Term	$\Delta\nu$ cm^{-1}	A cm^{-1}	Term	$\Delta\nu$ cm^{-1}	A cm^{-1}
$3s\,^4P_3$	0,27	0,090	$3p\,^4P_3$	0,12	0,040
$^4P_2$	0,05	0,025	$^4P_2$	0,14	0,070
$^4P_1$	0,02	0,02	$^4P_1$	klein	klein
$3s\,^2P_2$	0,14	0,070	$3p\,^4D_4$	$\sim$ 0,25	$\sim$ 0,06
$^2P_1$	klein	klein	$^4D_3$	0,13	0,043
$3p\,^4S_2$	klein	klein	$^4D_2$	0,04	0,020
$^4S_1$	klein	klein	$^4D_1$	$\sim$ 0,03	$\sim$ 0,03
			$3p\,^2D_3$	0,18	0,060
			$^2D_1$	0,11	0,055

schon eingegangen wurde. Dem entspricht die Annahme, daß die Aufspaltung des $p\,^4S_2$-Terms vernachlässigt werden kann. Diese Annahme wird gestützt dadurch, daß das so abgeleitete System von Termaufspaltungen

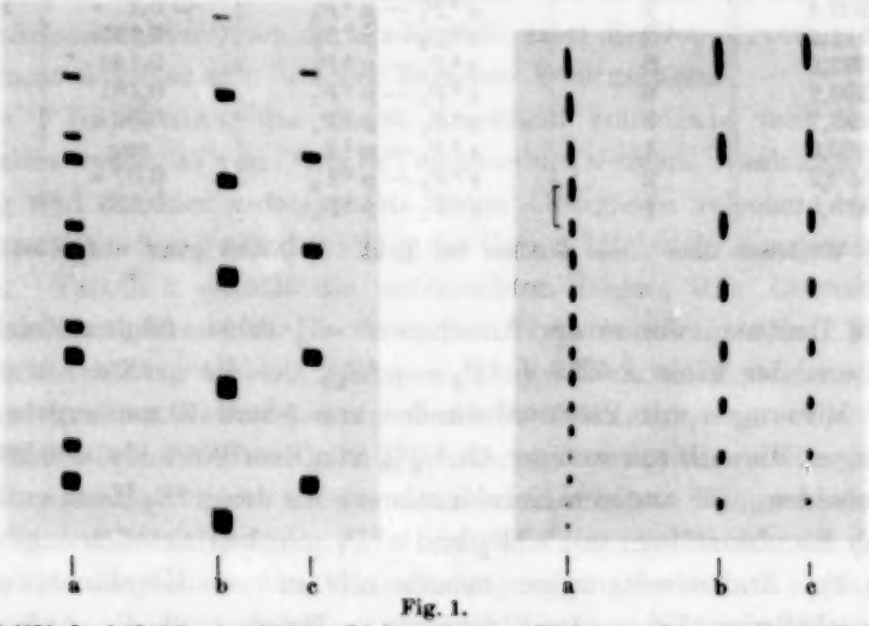


Fig. 1.
a) λ 6239, b) λ 6348,5, c) λ 6413,7. Links mit 5 mm-Etalon; rechts mit 10 mm-Etalon.

in sich geschlossen ist. Alle untersuchten Terme sind regelrecht aufgespalten.

Die Aufspaltung der engeren Terme läßt sich, obgleich die Dopplerverbreiterung ihre direkte Auflösung verhindert, indirekt aus den Kombinationen mit weit aufgespaltenen Termen bestimmen. Da die I- und J-Werte bekannt sind, lassen sich die Intensitäten aller auf Grund des Termschemas erwarteten Komponenten berechnen. Aus diesen Intensitäten und aus der bekannten Aufspaltung des Terms läßt sich aus den gemessenen

Abständen der Schwerpunkte der zwei Hauptkomponentengruppen die an sich unaufgelöste Struktur des enger aufgespaltenen Terms bestimmen.

So ergibt z. B. die Linie λ 7398 ($s\,^4P_3 - p\,^4P_3$) eine Aufspaltung von $\Delta\nu = 0{,}161\ \mathrm{cm}^{-1}$ mit der schwächeren Komponente nach kürzeren Wellenlängen. Da diese Aufspaltung kleiner ist als die bekannte regelrechte Aufspaltung des Terms $s\,^4P_3$, muß auch der obere Term regelrecht sein.

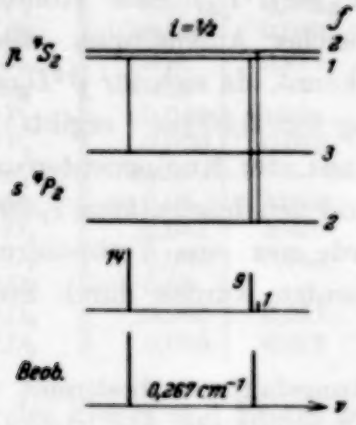


Fig. 2a.
Hyperfein-Termschema für λ 6329.

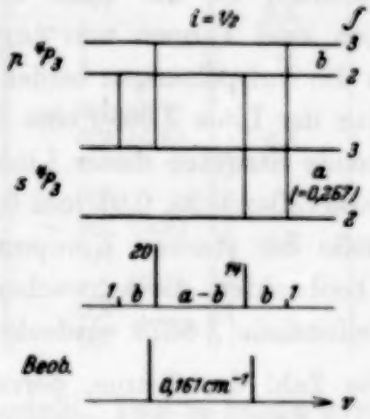


Fig. 2b.
Termschema für λ 7398.

Fig. 2b zeigt das Termschema und die Intensitäten der erwarteten Komponenten. Wenn die Aufspaltung des Terms $p\,^4P_3$ mit b bezeichnet wird, ergibt sich für den Abstand der Schwerpunkte der beiden Komponentenpaare:

$$(0{,}267 - b) + \frac{b}{21} + \frac{b}{15} = 0{,}161.$$

Daraus folgt $b = 0{,}12\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die übrigen Termaufspaltungen wurden in gleicher Weise aus ihren Kombinationen mit bereits bestimmten Termen berechnet. Lediglich zwei Linien müssen näher diskutiert werden.

Die Linie λ 6856 ($s\,^4P_3 - p\,^4D_4$) tritt als einfache Linie mittlerer Intensität auf, die offensichtlich nicht breiter ist als die aufgespaltenen Komponenten anderer Linien und die (auf einer Aufnahme) eine schwache zweifelhafte Komponente im ungefähren Abstand $0{,}25\ \mathrm{cm}^{-1}$ zeigt. Das Hyperfeinstrukturschema für den Übergang $J: \frac{5}{2} \to \frac{3}{2}$ besteht aus zwei starken Komponenten: $F: 4 \to 3$ (Intensität 27) und $F: 3 \to 2$ (Intensität 20) und einer viel schwächeren Komponente $F: 3 \to 3$ (Intensität 1). Damit die beiden starken Komponenten genau zusammenfallen, wie es offensichtlich bei der beobachteten Struktur von λ 6856 der Fall ist, muß die Aufspaltung des Terms $p\,^4D_4$ sehr angenähert gleich der Aufspaltung des P-Terms sein.

Dann muß die schwache Komponente nach Rot liegen in einem Abstand, der angenähert gleich der Aufspaltung beider Terme ist. Es war unmöglich, mit der benutzten Lichtquelle hinreichend lange Aufnahmen zu machen, um diese Linie mit meßbarer Intensität zu erhalten. Jedoch begrenzt die geringe Breite der beiden einander überlagernden stärkeren Komponenten den Unterschied zwischen der Aufspaltung der beiden Terme.

Ebenfalls ist die Linie λ 6569 ($s\,^4P_3 - p\,^2D_3$) eine Kombination zwischen zwei Termen von angenähert gleicher Aufspaltung. Hier sind jedoch die Aufspaltungen beider Terme bekannt, da sich für $p\,^2D_3$ aus der Struktur der Linie λ 6690 eine Aufspaltung von 0,20 cm^{-1} ergibt. Die zu erwartende Struktur dieser Linie besteht aus vier Komponenten mit den drei Intervallen 0,20, 0,07 und 0,20 cm^{-1} und den Intensitäten 1, 20, 14, 1. An Stelle der starken Komponenten wurde nur eine Verbreiterung der Linie beobachtet, die schwachen Komponenten wurden durch Streulicht der Heliumlinie λ 6678 verdeckt.

Die Zahl der Terme, deren Aufspaltungsfaktoren bestimmt werden konnte, reicht zur Anwendung der Summenmethode von Goudsmit[1]) bei keiner der Konfigurationen aus. Deshalb konnte die Wechselwirkung der einzelnen Elektronen mit dem Kern nicht berechnet werden. Aus Tabelle 2 geht jedoch hervor, daß das 3 s-Elektron nicht überwiegend zu der Hyperfeinstruktur beiträgt, denn obwohl $s\,^4P_3$ den größten A-Wert besitzt, haben mehrere 3 p-Terme beinahe ebenso große A-Werte. Wenn man ferner auf die $s\,^{2,4}P$-Terme die Vektormethode von White und Ritschl[2]) anwendet, die die Aufspaltung ausschließlich auf die Wechselwirkung s-Elektron—Kern zurückführt und A proportional cos (JS) ansetzt, dann sollten bei LS-Koppelung alle Terme $^2P_1$, $^2P_2$, $^4P_1$, $^4P_3$ gleiche Absolutwerte von A besitzen. Das steht bei F in Widerspruch zu den beobachteten starken Unterschieden zwischen den Aufspaltungsfaktoren dieser Terme. Daraus folgt, daß die 2 p^4-Gruppe in ihrem Beitrag zur Hyperfeinstruktur dem s-Elektron fast gleichwertig ist.

Ohne quantitative Daten über die Wechselwirkungskonstanten der einzelnen Elektronen läßt sich nicht viel über die $g\,(I)$-Werte von Fluor aussagen. Es ist von Interesse, die Fluorhyperfeinstrukturen mit den von Tolansky[3]) im Bromspektrum bestimmten Hyperfeinstrukturen zu vergleichen. In Tabelle 3 sind die Aufspaltungsfaktoren für die analogen

[1]) S. Goudsmit, Phys. Rev. **37**, 663, 1931.
[2]) H. E. White u. R. Ritschl, Phys. Rev. **35**, 1146, 1930.
[3]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 585, 1932.

Tabelle 3.

Term	A F $n=3$	A Br $n=5$	A Br $n=6$	$\frac{A_{Br}}{A_F}$	$\frac{M_{Br}}{M_F}$	$\frac{n^*_{Br}}{n^*_F}$
$ns\,^4P_3$	0,090	0,055	—	0,6		
$^4P_2$	0,025	0,042	—	1,7	7,9	1,26
$^4P_1$	0,02	klein	—	—		
$ns\,^2P_2$	0,070	0,035	—	0,5	5,5	—
$^2P_1$	klein	0,043	—	~ 3		
$np\,^4S_2$	klein	0,011	—	~ 1	—	—
$^2S_1$	klein	—	klein	—	—	—
$np\,^4P_3$	0,040	klein	0,028	$\sim 0{,}2$ (0,7)		
$^4P_2$	0,070	0,012	0,055	0,2 (0,8)	6,3	1,31
$^4P_1$	klein	—	—	—		
$np\,^4D_4$	$\sim 0{,}06$	klein	—	$\sim 0{,}2$		
$^4D_3$	0,043	klein	0,015	$\sim 0{,}3$ (0,3)	4,7	1,33
$^4D_2$	0,020	0,044	—	2,2		
$^4D_1$	$\sim 0{,}03$	—	0,022	— (0,7)		
$np\,^2D_3$	0,060	0,011	klein	0,2	5,5	—
$^2D_2$	0,055	0,011	—	0,2		

Terme des Fluors und Broms zusammengestellt. Daß es keinen systematischen Zusammenhang zwischen den beiden Gruppen von Faktoren gibt beruht wenigstens teilweise auf den Unterschieden in den Kopplungen bei diesen beiden Atomen. Da bei Fluor die Intervallregel einigermaßen erfüllt ist, liegt hier angenähert LS-Kopplung vor, während bei Brom die starken Abweichungen von den Landéschen Intervallverhältnissen auf eine Annäherung an JJ-Kopplung hinweisen. Einige dieser Intervallverhältnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt, nach [1]) und [2]).

Tabelle 4.

Term	Intervallverhältnis F	Landé	Br
$s\,^4P$	1,71 : 1	1,67 : 1	0,74 : 1
$p\,^4P$	1,20 : 1	1,67 : 1	0,42 : 1
$p\,^4D$	2,12 : 1,73 : 1	2,33 : 1,67 : 1	0,13 : 0,79 : 1

Die von Pauling und Goudsmit[3]) aufgestellte Beziehung zwischen den $g\,(I)$-Faktoren und den Multiplett- und Hyperfeinstrukturaufspaltungen läßt sich besonders gut auf den Vergleich zwischen einander entsprechenden

[1]) C. C. Kiess u. T. L. de Bruin, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 666, 1930.
[2]) H. Dingle, l. c.
[3]) L. Pauling u. S. Goudsmit, Structure of Line Spectra, S. 207; siehe auch S. Goudsmit, Phys. Rev. **43**, 636, 1933.

Termen homologer Spektra anwenden. In Form eines Verhältnisses homologer Terme geschrieben ergibt sich die folgende Formel, worin A der Hyperfeinstrukturaufspaltungsfaktor, Z die effektive Kernladung und M die totale Multiplettaufspaltung bezeichnet.

$$\frac{g\,(I)}{g'\,(I')} = \frac{A\,Z\,M'}{A'Z'\,M}. \tag{1}$$

Aus der Landéformel für die Multiplettintervalle folgt:

$$\frac{Z}{Z'} = \frac{\sqrt{M\,n^{*3}}}{\sqrt{M'n^{*'3}}}, \tag{2}$$

worin n^* bzw. $n^{*'}$ die effektiven Quantenzahlen der beteiligten Terme bedeuten. Aus (1) und (2) folgt:

$$\frac{g\,(I)}{g'\,(I')} = \frac{A\sqrt{M'n^{*3}}}{A'\sqrt{M'n^{*'3}}}. \tag{3}$$

Bei dieser relativen Ausdrucksweise verschwindet zum Teil die Unsicherheit, die in der absoluten Bestimmung von $g\,(I)$ zutage tritt. Als Fehlerquellen bleiben bestehen: 1. Relativitäts- und andere Korrektionen, die für leichte Elemente kaum in Frage kommen; 2. die Annahme, daß der effektive Z-Wert für Hyperfein- und Multiplettstruktur identisch ist; 3. die Annahme, daß die Kopplungsbeziehungen zwischen den A-Werten und den Faktoren der einzelnen Elektronen bei beiden Termen gleich sind. Unter Berücksichtigung der Goudsmitschen Summenbeziehungen[1]) kann die letztgenannte Einschränkung durch den Ersatz von A/A' durch $\Sigma A/\Sigma A'$ (summiert über alle Terme einer vorgegebenen Elektronenkonfiguration oder einer Untergruppe von Termen mit gleichem j) beseitigt werden. Diese Summen sind unabhängig von der Natur der Kopplung.

Für den vorliegenden Fall des Fluors und Broms wurde der Mittelwert von A/A' aller analoger Termpaare als bestmögliche Annäherung an die Summation über die vollständigen Konfigurationen gebildet. Das Verhältnis A/A' ist in der fünften Reihe der Tabelle 3 zusammengestellt. Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf Bromterme mit $n = 6$. Der Mittelwert ist angenähert 0,5. Das Verhältnis der Multiplettaufspaltungen für Br ($n = 5$) und Fluor ($n = 3$) sowie die n^*-Werte sind in den letzten Reihen enthalten. Die notwendigen Daten sind den Arbeiten von

[1]) S. Goudsmit, l. c.

Dingle[1]) und Kiess und de Bruin[2]) entnommen. Aus dem Mittelwert von $\frac{\sqrt{M_{Br}}}{\sqrt{M_F}} = 2{,}43$ und $\frac{\sqrt{n^{*3}_{Br}}}{\sqrt{n^{*3}_F}} = 1{,}5$ folgt nach Gleichung (3)

$$\frac{g\,(I)_F}{g\,(I)_{Br}} \approx \frac{2{,}43}{1{,}5 \cdot 0{,}5} = 3{,}2.$$

Infolge der Schwankungen in den Verhältnissen der A-Werte ist die Genauigkeit nur gering, immerhin erscheint es sicher, daß der $g\,(I)$-Wert für Fluor etwas größer als für Brom ist.

Zum Schluß möchte ich meinen besten Dank an Prof. Paschen aussprechen für die Möglichkeit, in seinem Laboratorium zu arbeiten und für das freundliche Interesse, das er dieser Untersuchung entgegengebracht hat.

Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, den 21. Juni 1933.

---

[1]) H. Dingle, l. c.
[2]) C. C. Kiess u. T. L. de Bruin, l. c.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die abnorme Verstärkung des Quecksilbertripletts 5461, 4358, 4047 durch hochgradig trockenen Wasserstoff und das Verhalten der übrigen Gase in dieser Beziehung.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1933.)

Mit Hilfe einer Glühkathode wird die Verstärkung der gelben und grünen Quecksilberlinien bei 0,002 Tor Quecksilberdampfdruck in hochgradig trockenen Gasen in Abhängigkeit von der Energie der Elektronen und dem Druck des zugesetzten Gases untersucht. Bei Wasserstoff steigt das Verhältnis der Intensitäten grün : gelb sowohl mit der Elektronengeschwindigkeit, als auch mit dem Wasserstoffdruck sehr stark an. Bei Zusatz von Stickstoff und Ar ist der Effekt in geringem Maße vorhanden. Durch Zusatz von He und Ne ändert sich das Verhältnis nicht wesentlich. In der Glimmentladung verhalten sich die verschiedenen Gase entsprechend wie bei der Glühkathode. Die Intensität verschiedener Linien der Gase sowie der gelben und grünen Hg-Linien wird in Abhängigkeit vom Abstand von der Kathode für den Fallraum und das negative Glimmlicht gegeben. Zum Schluß werden die Bedingungen zusammengestellt, die erfüllt sein müssen, wenn das Quecksilbertriplett abnorm verstärkt werden soll. Eine in Sauerstoff unmittelbar nach dem Einschalten auftretende, sehr starke Verringerung der Intensität der Quecksilberlinien wird durch Verbrauch des Quecksilberdampfes durch Oxydation erklärt.

In der vorhergehenden Untersuchung war gezeigt worden, daß, wenn Wasserstoff, der mit Quecksilberdampf von Zimmertemperatur gesättigt ist, durch P_2O_5 im Entladungsgefäß selbst von den letzten Spuren von Wasserdampf befreit wird, sich die Intensitäten der Viellinien des Wasserstoffs und der gelben Quecksilberlinien 5790 und 5770 nicht wesentlich ändern, die Intensität der grünen Quecksilberlinie 5461 dagegen auf das 48fache steigt und die beiden anderen Linien des Tripletts sich ebenso zu verhalten scheinen. In der Anodenglimmhaut und in den Wasserstoffschichten der positiven Säule dagegen treten die Quecksilberlinien durch ihre Intensität nicht besonders hervor und die Intensität der Linie 5461 wird beim Trocknen sogar geringer. Schon bei $2 \cdot 10^{-6}$ Tor Quecksilberdampfdruck in hochgradig trockenem Wasserstoff von 1,83 Tor ist die Linie 5461 bei weitem die hellste des ganzen Spektrums.

Die vorliegende Fortsetzung dieser Untersuchung behandelt erstens die Triplettverstärkung, wenn nicht eine Glimmentladung, sondern eine Entladung mit Glühkathode benutzt wird und zweitens dehnt sie die

Versuche auf das Verhalten der Quecksilberlinien in den hochgradig trockenen Gasen He, Ne, Ar, N_2, O_2 aus. Die Versuchsanordnung ist vollkommen die gleiche wie bei der ersten Arbeit. Es sei deshalb auf diese verwiesen.

Als Glühkathode wurde ein 0,2 mm dicker, in der Richtung der optischen Achse der Meßanordnung mitten im Rezipienten ausgespannter und mit Wechselstrom geheizter Wolframdraht benutzt, da sich gezeigt hatte, daß sich mit ihm sehr viel konstantere Verhältnisse erreichen lassen als mit Oxyddrähten. Da die Entladung auf dem Spektrographenspalt abgebildet wurde, ließ sich das Licht des Wolframdrahtes ohne Schwierigkeiten vollkommen abblenden, so daß es die Untersuchung nicht im geringsten störte. Bei gegebener Entladungsstromstärke läßt sich durch Unterheizung des Glühdrahtes an ihm jeder beliebige Kathodenfall zwischen Null und dem normalen Kathodenfall der Glimmentladung einstellen. Bei der stets benutzten Stromstärke von 20 mA, einer emittierenden Drahtlänge von 2 cm, und 0,02 cm Drahtdurchmesser berechnet sich für 100 Volt Kathodenfall eine Dicke der Raumladungszone von rund 0,1 cm. Andererseits ist bei 0,1 Tor Wasserstoffdruck die mittlere freie Elektronenweglänge rund 0,5 cm. Befindet sich der Glühdraht auf 2200° C, so wird sie dadurch noch wesentlich vergrößert. Wird also die Entladung in der Richtung der Achse des Glühdrahtes 0,5 bis 1 cm über ihm beobachtet, so hat bei Drucken unter 0,1 Tor die Mehrzahl der Elektronen die dem Gesamtkathodenfall entsprechende Geschwindigkeit.

Die vorstehenden Überlegungen sollen nur über die Größenordnungen orientieren. Einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Helligkeit der Spektrallinien und Elektronen genau definierter einheitlicher Geschwindigkeit festzustellen, ist nicht die Aufgabe dieser Untersuchung.

1. Versuche mit der Glühkathode.

1. Wasserstoff. Untersucht wurde die Intensität der grünen Hg-Linie 5461 und der beiden gelben 5790 und 5770 in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit für verschiedene Wasserstoffdrucke. Nun ist zwar die Gasdichte in der Nähe der Glühkathode durch ihre hohe Temperatur stark verringert, aber für Wasserstoff und Quecksilberdampf in gleicher Weise, und da es im wesentlichen auf das Verhältnis beider Drucke ankommt, gibt die Angabe des Wasserstoffdruckes doch einen brauchbaren Anhalt. Der Druck des Quecksilberdampfes war konstant, entsprechend der Zimmertemperatur der Gefäßwand etwa 0,002 Tor.

a) Die beiden gelben Hg-*Linien.* Nach den bisherigen Versuchen zeigen diese beiden Linien keine abnorme Helligkeitszunahme. Sie können also gewissermaßen als Basis benutzt werden. Fig. 1 zeigt ihr Verhalten erstens nach langem, gründlichem Evakuieren des Gefäßes, also bei reinem Quecksilberdampf von 0,002 Tor und zweitens bei einem zusätzlichen Wasserstoffdruck von 0,33 Tor. Da die angegebene Methode der Intensitätsmessung bei Drucken von 0,002 Tor, bei denen die in der Beobachtungszone anregenden Elektronen ihre volle Kathodenfallgeschwindigkeit haben, eine, wenn auch nicht gerade besonders genaue Messung der Anregungsfunktion darstellt, ist die Kurve a) der Fig. 1 in der Tat im wesentlichen die Anregungsfunktion der gelben Quecksilberlinien.

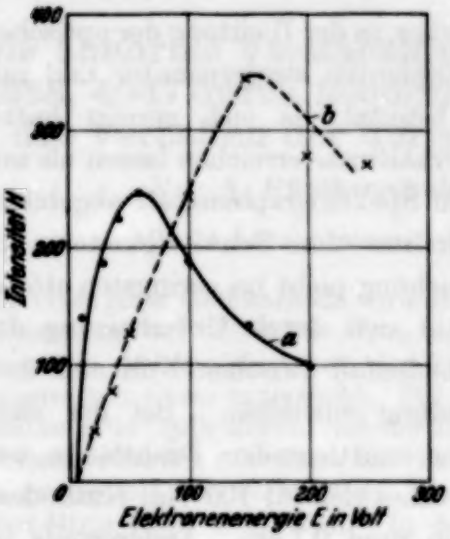


Fig. 1.
Intensität der beiden gelben Hg-Linien 5790 und 5770 in Abhängigkeit von der Energie der stoßenden Elektronen a) in reinem Hg-Dampf von 0,002 Tor, b) bei Zusatz von 0,33 Tor hochgradig trockenen Wasserstoffs.

Durch die Wasserstoffzugabe entsteht aus dieser Kurve die Kurve b). Ihre beiden charakteristischen Merkmale: die Vergrößerung des Maximums und seine Verlagerung zu höherem Kathodenfall sind plausibel. Durch die Zusammenstöße der Elektronen mit den Wasserstoffmolekeln wird bei 0,33 Tor ihre kinetische Energie merklich verringert, so daß das Maximum der Kurve zu größeren Kathodenfällen rückt, gleichzeitig wird die Zahl der Zusammenstöße durch Hin- und Herreflexion der Elektronen vermehrt, so daß das Maximum größer wird. Beide Wirkungen sind jedoch nicht sehr groß. Bei 0,33 Tor Wasserstoffzusatz steigt das Maximum auf das 1,4fache.

b) Die grüne Triplettlinie 5461. Ganz das Entsprechende wie bei den gelben Linien hätten wir bei den Triplettlinien zu erwarten, wenn sie sich auch normal verhielten. Das wirkliche Verhalten der grünen Triplettlinie zeigt Fig. 2 für Vakuum und kleine Wasserstoffdrucke, Fig. 3 für größere.

Zunächst zeigt Fig. 2, daß die Intensität der Linie im Vakuum tatsächlich den erwarteten gleichen Verlauf hat, wie die der gelben. Es ist im wesentlichen ihre Anregungsfunktion. Aber bereits bei 0,0062 Tor Wasserstoffzusatz tritt jetzt die Verlagerung nach höheren Spannungen und die Vergrößerung des Maximums deutlich in Erscheinung. Mit weiter steigendem Druck schnellt das Maximum dann gewaltig in die Höhe, bis

es beim höchst gemessenen Druck zu Spannungen rutscht, die sich nicht mehr erreichen ließen. Tabelle 1 zeigt den Zusammenhang zwischen Wasserstoffdruck und Maximum.

Tabelle 1.

p	Vakuum	0,0062	0,0136	0,0396	0,0980	0,221	0,335	0,582	0,861	1,20
H	920	1100	2000	6500	11500	25700	34600	47700	53000	$<$ 83000[1])

Die Kurven lehren zweierlei: Erstens ist die Gestalt der Anregungsfunktion bei kleinen Wasserstoffdrucken sehr gut, bei größeren immer noch insofern zu erkennen, als ein Maximum erreicht wird, das sich erwartungsgemäß nach höheren Spannungen verlagert und daß danach die Intensität wieder abfällt. Zweitens wird diese Anregungsfunktion durch

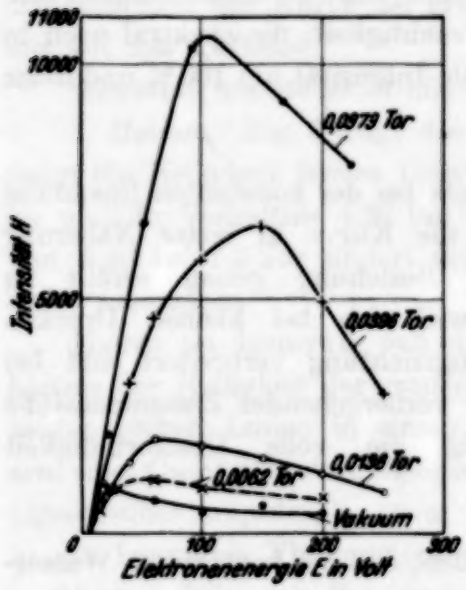


Fig. 2.
Intensität der grünen Hg-Linie 5461 in Abhängigkeit von der Energie der stoßenden Elektronen in reinem Hg-Dampf („Vakuum") von 0,002 Tor und bei verschiedenen Wasserstoffdrucken.

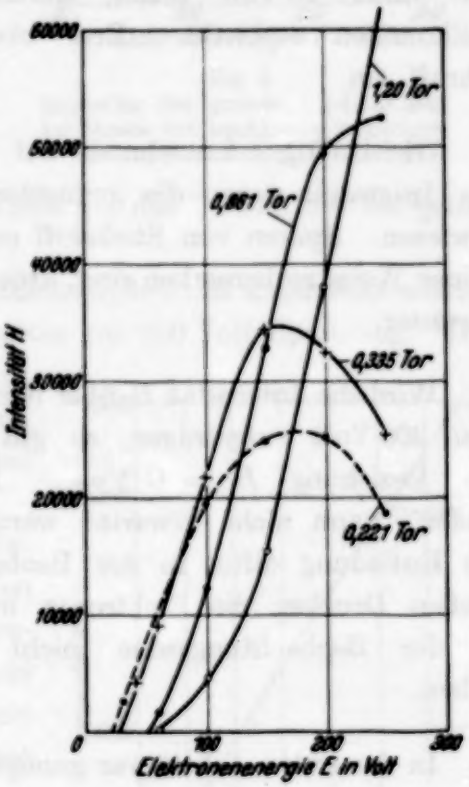


Fig. 3.
Fortsetzung der Versuche der Fig. 2 zu höheren Wasserstoffdrucken.

den hochgradig trockenen Wasserstoff ganz riesenhaft vergrößert. Die größte bisher bei 1,2 Tor und 300 Volt gemessene Helligkeit war 83000,

[1]) Kein Anzeichen für ein Maximum zu erkennen.

gegenüber einem Maximum von 920 im Vakuum und gegenüber einer Intensität von etwa 500 der gelben Quecksilberlinien bei gleichem Wasserstoffdruck und gleicher Spannung. Dieses darf jedoch nicht so verstanden werden, als ob die gesamte Anregungsfunktion um den gleichen gewaltigen Faktor vergrößert würde. Vielmehr zeigen die Fig. 2 und 3, daß bei kleinen Anregungsspannungen die Helligkeit bei Wasserstoffzusatz abnimmt. Niemals gelang es, bei 20 Volt eine Helligkeitsvergrößerung festzustellen.

Hiermit im Einklang steht, daß die Helligkeitsvergrößerung in der positiven Säule und der Anodenglimmhaut, wo die Elektronengeschwindigkeit unter 20 Volt bleibt, durch hochgradig trockenen Wasserstoff vollkommen ausbleibt. Erst oberhalb von etwa 23 Volt setzt sie schroff ein.

Gleichzeitig sei nochmals auf die außerordentliche Empfindlichkeit der Intensität gegen die geringsten Spuren von Verunreinigungen hingewiesen. Spuren von Stickstoff oder Feuchtigkeit, die spektral noch in keiner Weise zu bemerken sind, drücken die Intensität um 100 % und mehr herunter.

Wird die Intensität H über dem Druck bei der konstanten Spannung von 200 Volt aufgetragen, so gilt für die Kurve in erster Näherung die Beziehung $H = C\sqrt{p_{H_2}}$. Diese Beziehung genau erfüllt zu finden, kann nicht erwartet werden, weil sich bei kleinen Drucken die Entladung diffus in der Beobachtungsrichtung verbreitert und bei großen Drucken die Elektronen infolge vorhergehender Zusammenstöße in der Beobachtungszone nicht mehr die volle Geschwindigkeit haben.

In der ersten Arbeit war gezeigt worden, daß bei konstantem Wasserstoffdruck und veränderlichem Quecksilberdruck ebenfalls angenähert die Beziehung $H = C\sqrt{p_{Hg}}$ gilt. Beides zusammengefaßt gibt:

$$H = C\sqrt{p_{Hg} \cdot p_{H_2}},$$

oder die Helligkeit ist gleich dem geometrischen Mittel aus Wasserstoff- und Quecksilbermenge. Diese Gesetzmäßigkeit ist zu erwarten, wenn beide Gase zum Zustandekommen der abnormen Helligkeit in gleicher Weise nötig sind.

2. Stickstoff. Fig. 4 und 5 zeigen, daß der gleiche Effekt wie bei Wasserstoff, wenn auch in geringerem Maße, bei reinem hochgradig trockenem Stickstoff vorhanden ist. Vom Vakuum bis 0,325 Tor Stickstoffdruck steigt

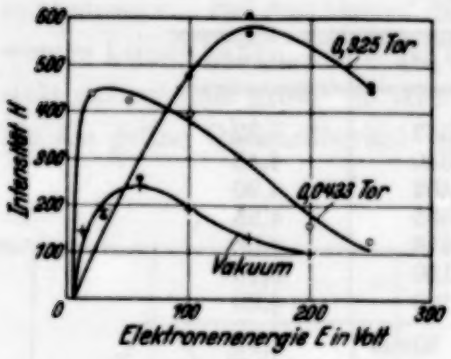


Fig. 4.
Intensität der gelben Hg-Linien 5790 und 5770 bei Zusatz von hochgradig trockenem Stickstoff.

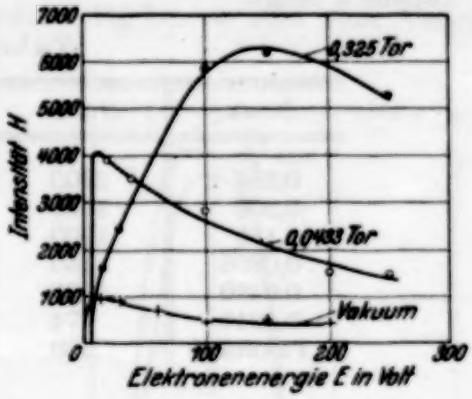


Fig. 5.
Intensität der grünen Hg-Linie 5461 bei Zusatz von hochgradig trockenem Stickstoff.

das Maximum der Kurve der grünen Linie auf das 7fache, das der gelben nur auf das 2,5fache.

Sauerstoff konnte leider mit der Glühkathode nicht untersucht werden.

3. Helium. Fig. 6 zeigt das Verhalten bei 200 Volt Spannung. Hier steigt die Helligkeit beider Linien stark an und ihr Verhältnis 4,20 im Vakuum und 3,50 bei 1,3 Tor ändert sich dabei nicht wesentlich.

Hierzu sei bemerkt, daß das Verhältnis der Helligkeit der grünen zu den beiden gelben Linien in einem Seitenarm eines Quecksilberdampfgleichrichters (Quecksilberdampfdruck etwa 0,1 Tor) in der benutzten Photometeranordnung zu 15 : 1 und in einer Quarzlampe (Gasdruck etwa 760 Tor) zu 10,4 : 1 bestimmt wurde. Doch haben diese für geringe Elektronengeschwindigkeiten geltenden Werte natürlich nichts mit den für 200 Volt-Elektronen geltenden zu schaffen.

Wir haben hier also einen anderen Mechanismus vor uns. Beide Linien-

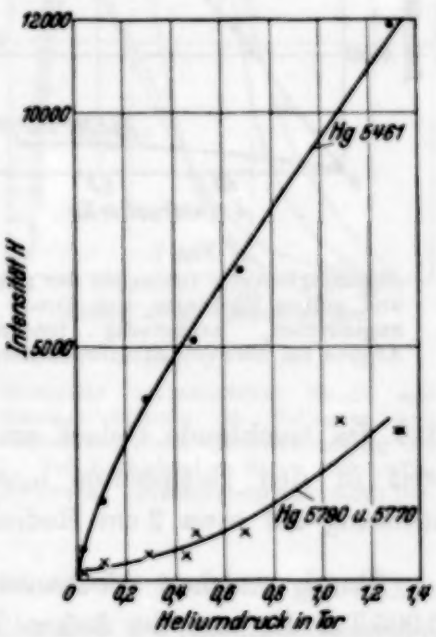


Fig. 6.
Abhängigkeit der Intensität der grünen und gelben Hg-Linien vom Druck des zugesetzten hochgradig trockenen Heliums bei 200 eVolt Elektronenenergie.

arten werden durch Heliumzusätze kräftig verstärkt, wenn auch nicht so weitgehend wie bei Wasserstoff.

4. Neon. Das Helligkeitsverhältnis beider Linien bleibt konstant, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

Druck	*H* grün	*H* gelb	Verhältnis
0,254	2900	543	5,32
0,208	2390	540	4,43
0,135	1900	402	4,90
0,0806	1560	365	4,28
0,0420	1007	216	4,66
0,0216	774	150	5,16
Vakuum	420	100	4,20
		Mittel	4,71

5. Argon. Fig. 7 gibt den Helligkeitsanstieg für 200 Volt. Das Verhältnis grün:gelb steigt auf etwa 10. Die Verstärkung der grünen Hg-Linie ist sehr groß. Fast wie bei Wasserstoff.

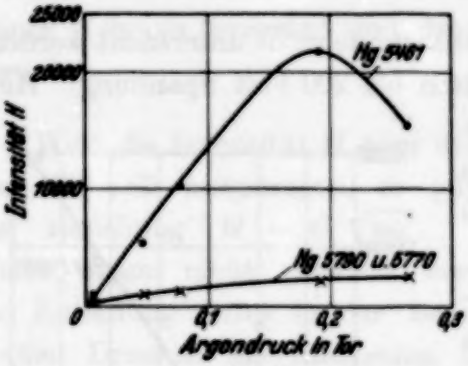


Fig. 7.
Abhängigkeit der Intensität der grünen und gelben Hg-Linien vom Druck des zugesetzten, hochgradig trockenen Argons bei 200 eVolt Elektronenenergie.

Eine sehr interessante Beobachtung wurde bei Zusatz von wenig Wasserstoff zum Argon gemacht. Folgende Helligkeiten der grünen Hg-Linie wurden gemessen:

bei 0,297 Tor Ar 14000
bei 0,005 Tor H_2 800
bei Mischung beider 53700

Diese enorme Helligkeitsvergrößerung durch Zusatz von 1,67% Wasserstoff zum Argon entstand dadurch, daß das leuchtende Gebiet um den Glühdraht, das in reinem Ar (+ Hg) weit in den Rezipienten hineinragte, sich unter entsprechender Verstärkung auf etwa 2 cm Radius zusammenzog.

Durch welchen Mechanismus die wenigen Wasserstoffatome (bei 0,005 Tor H_2 und der hohen Temperatur in der Nähe des Glühdrahtes ist die mittlere freie Weglänge schneller Elektronen gegenüber dem H_2 von der Größenordnung 12 cm) diese Zusammenziehung der Entladung eigentlich bewirken, ist zunächst nicht verständlich.

II. Versuche mit einer Glimmkathode.

1. Die Edelgase. Fig. 8 bis 10 geben die Erscheinungen für die drei Edelgase He, Ne, Ar. Einige der hellsten Linien der Gase, möglichst zwischen oder in der Nähe der grünen und gelben Hg-Linien sind zum Vergleich mitgemessen. Bei den Gasen, die nur wenige Linien haben, ist deren Intensität naturgemäß groß. So tritt beim He die grüne Quecksilberlinie gegen-

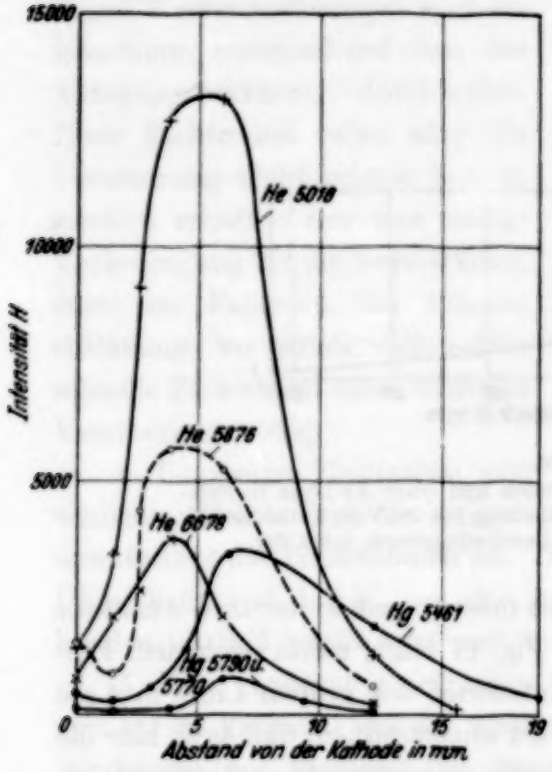


Fig. 8.
Intensität verschiedener Helium- und Quecksilberlinien im Fallraum und Glimmlicht einer Glimmentladung bei 308 Volt Kathodenfall, 10 mA und 4,0 Tor He-Druck. Quecksilberdruck 0,002 Tor.

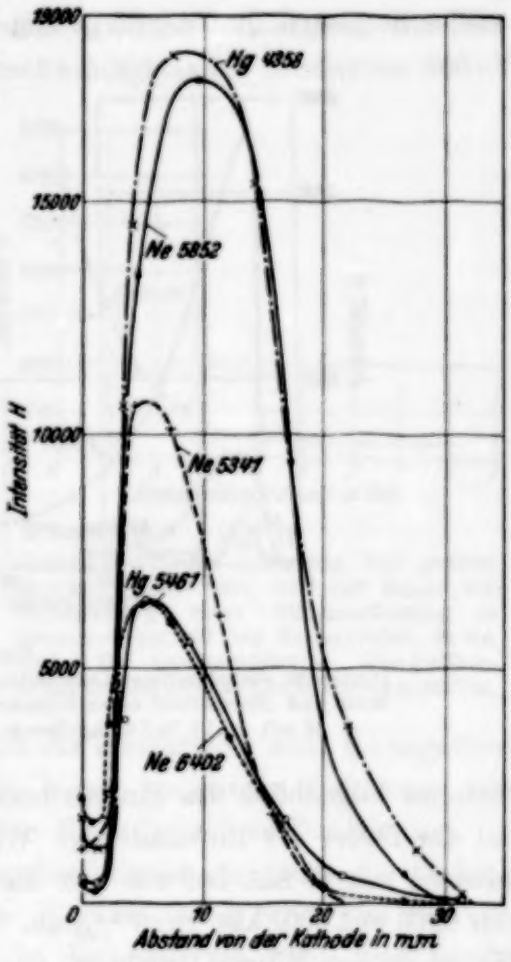


Fig. 9.
Intensität verschiedener Neon- und Quecksilberlinien im Fallraum und Glimmlicht einer Glimmentladung bei 327 Volt Kathodenfall, 20 mA und 1,6 Tor Ne-Druck. Quecksilberdruck 0,002 Tor.

über der He-Linie 5016 stark zurück. Ebenso ist bei Neon die gelbe Linie 5882 bei-weitem die hellste, denn die große Intensität der hier mitgemessenen blauen Triplettlinie ist ja nur durch die geringe Intensität der Vergleichslampe im Blau entstanden. Bei Ar dagegen überragt die grüne Quecksilberlinie bei weitem alle Ar-Linien an Helligkeit.

2. Sauerstoff. Interessant waren die Erscheinungen in Sauerstoff. Bei Dauereinschaltung war die Intensität der grünen Hg-Linie sehr gering. Die Ursache war aber nicht geringe Anregung, sondern fast völliger Verbrauch des Quecksilbers durch Oxydation. Dieses zeigte sich schlagend, wenn immer nur Bruchteile einer Sekunde eingeschaltet und danach wieder gewartet wurde, bis sich der Sättigungsdampfdruck des Quecksilbers wieder hergestellt hatte. So gelang es zunächst, die Intensität der grünen

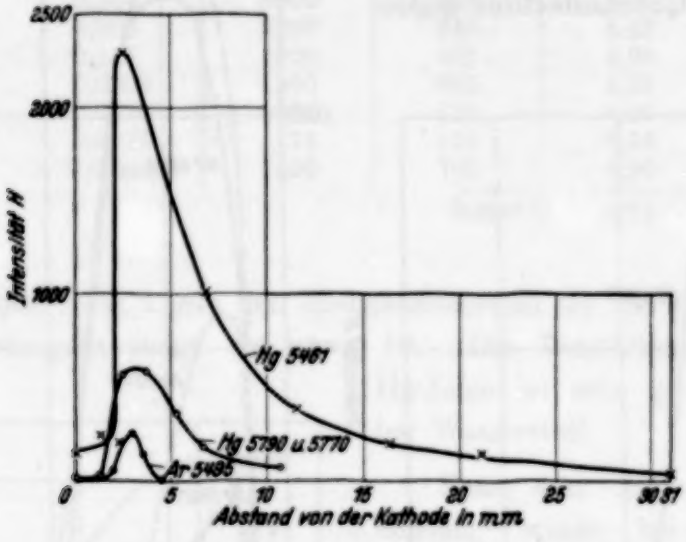


Fig. 10.
Intensität verschiedener Quecksilberlinien und einer Ar-Linie im Fallraum und Glimmlicht einer Glimmentladung bei 280 Volt Kathodenfall, 10 mA und 1,75 Tor Ar-Druck. Quecksilberdruck 0,002 Tor.

Linie im Augenblick des Einschaltens zu messen und weiter ihre Abnahme mit der Dauer der Einschaltung. Wie Fig. 11 zeigt, nahm nach dem Einschalten mit 20 mA bei 400 Volt die Intensität der grünen Linie in 4 sec von 6300 auf 330, also rund $^1/_{20}$ ab. Wird angenommen, daß auch hier die Helligkeit der Wurzel aus dem Quecksilberdampfdruck proportional ist, so würde sich im Beharrungszustand ein Quecksilberdampfdruck von $\frac{0{,}002}{20^2} = 5 \cdot 10^{-6}$ Tor ergeben. Der Endzustand entspricht offenbar dem Gleichgewicht zwischen Oxydation und Nachverdampfen. Da die in die Glimmzone nachverdampfende Menge davon abhängt, wie groß die Oberfläche des Quecksilbers ist und wie nahe sie sich der Glimmzone befindet, läßt sich jede beliebige untere Grenze der Intensität einstellen.

Es bietet sich hier ein bequemes Mittel, den Verlauf und Umfang dieser Reaktion messend zu verfolgen. Die gelben Quecksilberlinien verhalten sich entsprechend.

Ursachen der Verstärkung. Folgende Bedingungen müssen erfüllt sein, wenn das Triplett 5461, 4358, 4047 abnorm verstärkt werden soll:

1. Außer Quecksilberdampf muß noch Wasserstoff zugegen sein.

2. Aus dem Wasserstoff müssen durch P_2O_5 im Entladungsgefäß selbst die allerletzten Spuren von Feuchtigkeit entfernt sein. Die Verstärkung ist dann proportional $\sqrt{p_{Hg} \cdot p_{H_2}}$.

3. Schnellere Elektronen von mehr als 20 eV Energie. Die Verstärkung steigt mit der Elektronengeschwindigkeit bis mindestens 300 eV linear an, wenn genügend Wasserstoff vorhanden ist. Bei geringen Wasserstoffmengen wird ein Maximum, entsprechend dem der Anregungsfunktion, durchlaufen. Diese Elektronen rufen aber die Verstärkung nicht primär hervor, sondern schaffen nur eine nötige Vorbedingung für die Verstärkung, denn im Fallraum der Glimmentladung, wo gerade viele solche schnelle Elektronen sind, fehlt die Verstärkung völlig.

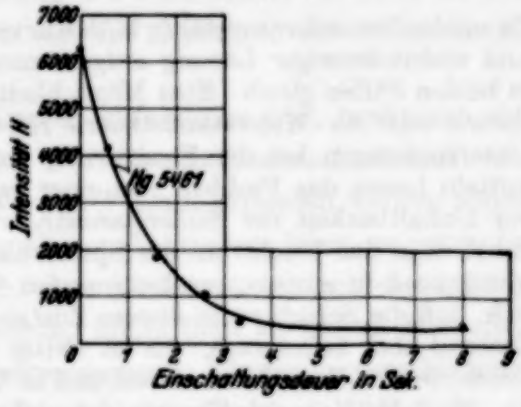


Fig. 11.
Abhängigkeit der Intensität der grünen Quecksilberlinie 5461 von der Dauer der Einschaltung einer Glimmentladung in Sauerstoff bei 400 Volt Kathodenfall, 20 mA und 1 Tor Sauerstoffdruck. Quecksilberdruck bei Beginn der Einschaltung 0,002 Tor.

4. Langsame Elektronen von wenigen eVolt. Erst diese regen unmittelbar die Triplettlinien an. Denn die Verstärkung setzt im negativen Glimmlicht erst da ein, wo eine große Menge langsamer Elektronen vorhanden ist und reicht sehr weit in den Faradayschen Dunkelraum.

5. Eine zunächst gleichzeitige Erscheinung ist die große Verstärkung von H_α im Fallraum vor der Kathode. Voraussetzung für H_α ist das Vorhandensein von Wasserstoffatomen. In der positiven Säule und in der Anodenglimmhaut fehlt in hochgradig trockenem Wasserstoff H_α fast vollkommen. Ebenso fehlt die Verstärkung. Im Fallraum ist H_α bei nicht völlig trockenem Wasserstoff viel schwächer.

Hieraus läßt sich die Vermutung ableiten, daß atomarer Wasserstoff oder seine Ionen, die Protone, etwas mit der Verstärkung zu tun haben. Es wäre dann erklärt, daß erstens schnelle Elektronen nötig sind, um Wasserstoffatome oder Protone zu bilden und daß, wenn diese ihrerseits durch die Einwirkung auf die Quecksilberatome diese in den betreffenden Zustand versetzt haben, dann die langsamen Elektronen aus diesem Zustand heraus die Triplettlinien anregen.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Konstitution der anodisch erzeugten Ta_2O_5-Schichten.

Von **P. O. Schupp** in Dresden.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1933.)

Es werden besonders sorgfältig U/J-Kurven formierter Tantalanoden in wässeriger und nichtwässeriger Lösung aufgenommen. Die Alterungserscheinungen sind in beiden Fällen gleich. Eine Möglichkeit, daraus zu entscheiden, ob die Ablösetheorie oder die Widerstandstheorie richtig ist, ist nicht möglich. Eingehende Untersuchungen bei der Formierung von Tantal in nichtwässerigen Lösungsmitteln lassen das Problem von einer ganz neuen Seite erscheinen und führen zur Unhaltbarkeit der Widerstandstheorie. Gleichzeitig ist es möglich, einen Einblick in das Wachstum der Sperrschichten zu tun, insbesondere den Wachstumsprozeß in einem ganz bestimmten Stadium abzustoppen. Dabei zeigt es sich, daß die Schichten in diesem Zustand in der Tat „porös" sind, in fertigem Zustand aber keineswegs. Es ist weiter möglich, sich ein klares Bild über die Größe dieser „Poren" zu machen und in Verbindung mit den übrigen Resultaten die W. J. Müllersche Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung zu prüfen. Es ergibt sich, daß diese Theorie nach den mitgeteilten Ergebnissen nicht aufrechtzuhalten ist.

Vor einiger Zeit haben Güntherschulze und Betz[1]) über den Strömungsmechanismus in den Sperrschichten der Ventilmetalle berichtet. Die vorliegende Arbeit ist in gewisser Beziehung eine Fortsetzung, die durch zwei Faktoren veranlaßt wurde. Erstens sind in der oben zitierten Arbeit soviel Fragen offen gelassen, daß es wünschenswert schien, sie weiter zu klären, zweitens ergaben sich bei der Untersuchung über die Formierung von Tantal in nichtwässerigen Lösungsmitteln[2]) soviel neue Gesichtspunkte, daß die Behandlung dieser Frage geradezu eine Notwendigkeit wurde, falls man nicht auf eine genügende Erklärung der beobachteten Erscheinungen verzichten wollte.

I. Alterung der Schicht und Lösungsmittel. Der Ausgangspunkt für Untersuchungen über die Alterung von Oxydschichten ist die Aufnahme von Stromspannungskurven. In wässerigen Lösungen haben Güntherschulze und Betz[1]) diese Kurven aufgenommen und ihre Mannigfaltigkeit beschrieben. Zur Erklärung dieser Erscheinung geben sie zwei Möglichkeiten an, die kurz mit Widerstandstheorie und Ablösetheorie bezeichnet werden

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **73**, 586, 1932.
[2]) P. O. Schupp, ZS. f. Elektrochem. **38**, 774, 1932; **39**, Augustheft, 1933.

mögen. Nach der Widerstandstheorie ist die an der Schicht liegende hohe Spannung dazu nötig, die Elektronen durch die Schicht zu treiben. Die Ablösetheorie besagt, daß der Widerstand der Schicht hierzu nur einen Bruchteil der hohen Spannung erfordert, daß der größere Teil dazu nötig ist, an der Grenze Oxydschicht—Elektrolyt diejenige Feldstärke herzustellen, um die nötigen Elektronen abzulösen. Diese Feldstärke muß durch die ganze Dicke der Oxydschicht hindurch wirken, weil in ihr Elektronen nur in dem Maß vorhanden sind, als sie vom Elektrolyten geliefert werden.

Welche von beiden Theorien richtig ist, vermochten sie nicht zu entscheiden, wenn auch viele Anzeichen für eine Annahme der Ablösetheorie waren.

Wenn man sehr genaue U/J-Kurven aufnehmen will, muß man sich darüber klar sein, daß Kriechströme und Oberflächenbeschaffenheit von großer Bedeutung sind, da Ströme von 10^{-8} Amp. gemessen werden sollen. Eine ungenügende Berücksichtigung dieser Tatsachen führt zu ganz unmöglichen Verhältnissen. Es kann ohne weiteres vorkommen, daß die U/J-Kurve nach 24stündiger Formierung höher liegt als die an demselben Stab nach 17stündiger Formierung aufgenommene. Kurven an verschiedenen Stäben aufgenommen, sind in der Regel nicht miteinander vergleichbar. Bei der Aufnahme genauer U/J-Kurven wurde stets folgendes berücksichtigt:

1. Einwandfreie Oberflächenbeschaffenheit, d. h. bestmögliche Hochglanzpolitur.

2. Behandeln der Stäbe mit Chromschwefelsäure, Abspülen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Trockenschrank.

3. Vermeiden jeglicher Berührung mit Metallen usw.

Das Abgrenzen einer bestimmten Länge geschah in folgender Weise (Fig. 1):

Zunächst wurde auf eine Länge von 60 mm formiert, nach 1,5stündiger Formierung mittels des Gummiringes 40 mm abgegrenzt, mit Chromschwefelsäure nochmals entfettet, gespült und getrocknet. Nach weiterer 0,5stündiger Formierung wurde dann die erste U/J-Kurve aufgenommen. Fig. 2 zeigt die nach diesem Verfahren aufgenommenen U/J-Kurven in 10%iger H_2SO_4. Die Absolutwerte der Stromdichten betragen nur $^1/_{50}$ der von Güntherschulze gemessenen. Tiefere Werte waren nicht zu erreichen, so daß die Annahme berechtigt war, daß tatsächlich nur der durch die Schicht fließende Strom gemessen wurde.

Fig. 1.

Die Kurven verlaufen von 0 bis 70% der Formierungsspannung linear gegenüber 40% wie Güntherschulze beobachtete. Diese Tatsache ist aber von untergeordneter Bedeutung.

Die Aufnahme von U/J-Kurven in nichtwässerigen, organischen Lösungsmitteln ist wesentlich unangenehmer. Abgesehen von den Schwierigkeiten der Trocknung und Trockenhaltung der Flüssigkeiten, hat der Gummi die Eigenschaft, in organischen Solventien zu quellen und sich äußerlich mit einer dicken Flüssigkeitshaut zu bedecken. Man erhält auf diese Weise äußere und innere Kriechströme, welch letztere unter dem Gummi durchkriechen. Die äußeren kann man durch Umwickeln des Gummi mit dünnem Kupferdraht hinter dem Galvanometer ableiten; zur Beseitigung der inneren blieb nichts anderes übrig, als 15 Minuten vor Beginn der Messung den Stab aus dem Solvens zu entfernen und im Trockenschrank zu trocknen, so daß der Gummi wieder fest saß. In der Regel blieb er dann ungefähr 1 Stunde fest genug sitzen. Fig. 3 gibt die Aufnahme von U/J-Kurven in gesättigter $Ca(NO_3)_2$-Lösung in Butylalkohol. Die Kurven geben die Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung. Die direkte Bestimmung der Kapazität im Solvens war nicht möglich, da der Widerstand der Zelle a priori 1500 Ω betrug. Eine Bestimmung in wässeriger Lösung sollte aber vermieden werden. Die Bestimmung der Schichtdicke nach 24stündiger Formierung und nach Aufnahme der letzten U/J-Kurve ergab 22 mμ für 20 Volt Formierungsspannung, also denselben Wert, wie bei Formierung in 10%iger Schwefelsäure gemessen. Die Interferenzfarben waren genau dieselben in beiden Fällen.

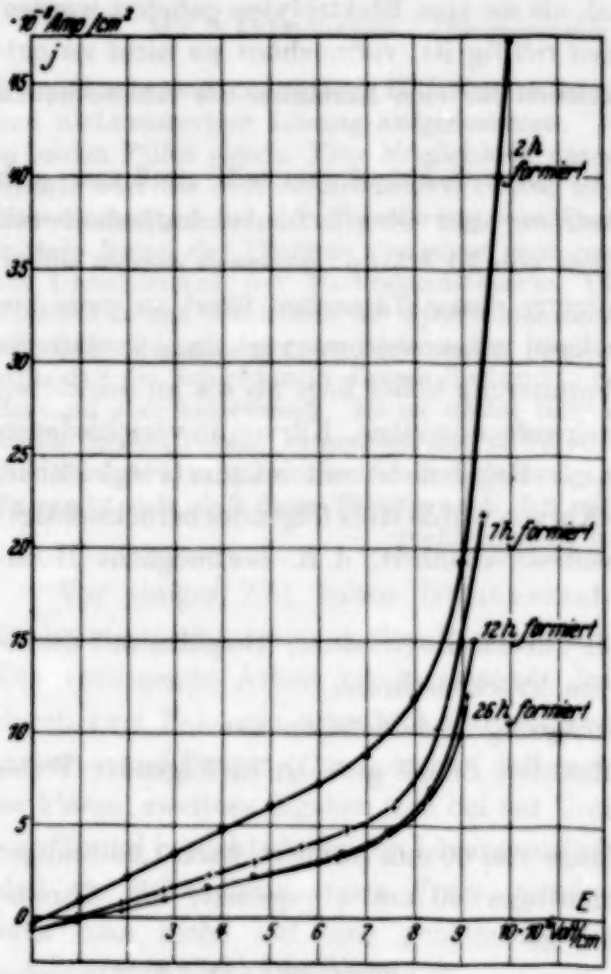


Fig. 2.

Die gleichen Resultate ergaben die Aufnahmen von U/J-Kurven in absolutem Eisessig und Aceton (Aceton mußte erst besonders gereinigt werden). Auf ihre Wiedergabe kann verzichtet werden. Sie liegen zwischen den in Butylalkohol und Wasser gemessenen Werten. Ihre Charakteristik ist immer dieselbe. Tabelle 1 gibt die charakteristischen Konstanten der untersuchten Flüssigkeiten. Dabei bedeuten ε die Dielektrizitätskonstante, W den Widerstand der Formierungszelle vor Beginn der Formierung in Ohm und t die Temperatur in 0^0 C.

Die Beobachtung des Reststromes bei Untersuchung in anderen nichtwässerigen Lösungsmitteln zeigte immer wieder das gleiche Verhalten, so daß von einer Aufnahme weiterer U/J-Kurven abgesehen werden konnte. Nach 24stündiger Formierung mit 20 Volt berechnete sich der Widerstand der Schicht immer zu $\sim$ 160 Megohm/cm² unabhängig vom Solvens. (Untersucht wurden die fünf ersten primären Alkohole der Fettreihe, Aceton, Methyl-Äthyl-Keton, Pyridin, Formamid, Essigsäure, Schwefelsäure, Wasser.) Die Interferenzfarbe war in allen Fällen dieselbe.

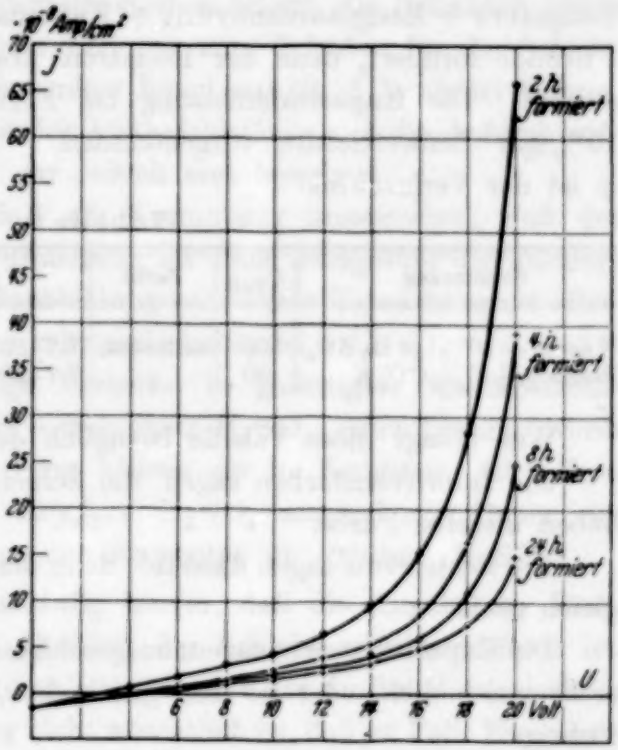


Fig. 3.

Als Ergebnis dieses Teiles ist also festzustellen: Die Oxydschichten altern unabhängig vom Solvens trotz der Verschiedenheit derselben ungefähr gleich schnell. Eine Entscheidung, ob die Widerstandstheorie oder die Ablösetheorie richtig ist, kann aus den U/J-Kurven nicht gefolgert werden.

Tabelle 1.

Solvens	ε	Elektrolyt	Molarität	W	t
HOH	80	H_2SO_4	10 %	$< 0{,}1$	0
CH_3COCH_3	21,5	$Ca(NO_3)_2$	$^1/_{50}$ n	1 000	0
C_4H_9OH	19,2	$Ca(NO_3)_2$	gesättigt	1 500	0
CH_3COOH	6,3	CH_3COOK	$^1/_{50}$ n	19 000	20

11. Altern der Schicht und Kapazitätsmessungen. Diese Überschrift scheint nicht sehr verheißungsvoll. In wässerigen Lösungen war doch nach jeder Aufnahme der U/J-Kurve eine Kapazitätsmessung gemacht worden, um das langsame Wachsen der Schicht zu kontrollieren und die reinen Alterungserscheinungen in Kurvenform darzustellen.

Was sollen also Kapazitätsmessungen bringen? Nichts!

Das ist richtig, d. h. so lange wir mit wässerigen Lösungen arbeiten. Es ergeben sich aber sofort andere Resultate, wenn man in nichtwässerigen Lösungsmitteln arbeitet. Es seien Messungen an zwei extremen Beispielen angegeben, welche die dazwischen liegenden umfassen, die Formierung in 10%iger Schwefelsäure und in einem wasserfreien Gemisch von absoluter Essigsäure + Essigsäureanhydrit + Kaliumacetat. Es wurde jeweils 1 Stunde formiert, dann der Reststrom abgelesen und die Kapazität bestimmt. Die Kapazitätsmessung bei Formierung in Eisessig wurde in 10%iger Schwefelsäure vorgenommen. Tabelle 2 gibt das Resultat. φ ist der Verlustwinkel.

Tabelle 2.

Formierung	U_{Volt}	Farbe	j_r	C	φ	W
Wasser + 10%ige H_2SO_4	20	hellbraun	$7{,}7 \cdot 10^{-7}$ A/cm²	0,485 μF/cm²	1°8′	1
Eisessig + CH_3CO_2K	20	„	$7{,}7 \cdot 10^{-7}$ A/cm²	1,21 μF/cm²	9°6′	19000

Was besagt diese Tabelle bezüglich der Schichten?

Die Interferenzfarben sagen, die Schichten sind gleich dick, denn sie haben dieselbe Farbe.

Die Restströme sagen dasselbe, denn der Reststrom ist in beiden Fällen gleich groß.

Die Kapazitätswerte sagen, ausgeschlossen, entweder sind die Schichten nicht gleich dick, oder sie sind gleich dick, aber dann ist eine von ihnen löchrig.

Die Verlustwinkel sagen dasselbe, daß nämlich eine Schicht besonders löchrig ist.

Das ist aber nach der Aussage der Restströme unmöglich.

Wie verhalten sich die beiden Theorien zu diesem Streit?

Für die Widerstandstheorie sprechen Interferenzfarbe und Reststrom, in scharfem Widerspruch dazu stehen Kapazitätswerte und Verlustwinkel.

Die Widerstandstheorie vermag also nichts auszurichten.

Die Ablösetheorie stößt nicht auf solchen Widerspruch, allerdings sind für ihre Annahme gewisse Bedingungen erforderlich, welche erfüllt sein

müssen. Nach der Ablösetheorie ist nur ein Bruchteil der hohen Feldstärke dazu nötig, die Elektronen durch die Schicht zu treiben, der größte Teil der Spannung ist nötig, um an der Grenze Oxydschicht—Elektrolyt die benötigten Elektronen abzulösen. Diese Feldstärke muß durch die ganze Dicke der Oxydschicht hindurchwirken. Diese Feldstärke ist offenbar die gleiche für alle Elektrolyte, solange wir in wässeriger Lösung arbeiten. Haben wir nun ein anderes Solvens mit kleinerer Dielektrizitätskonstante als Wasser, so ist es möglich, daß diese Ablösefeldstärke größer ist; außerdem ist immer die Leitfähigkeit geringer und man erhält einen schlechten Wirkungsgrad der Formierung. Beide Tatsachen bewirken, daß weniger Sauerstoffionen in derselben Zeit frei werden, als bei Formierung in wässeriger Lösung. Sind nun, wie die Interferenzfarben zeigen, die Schichten gleich dick, so kann dies in dem einen Fall nur zum Schaden für die Schicht selbst geschehen sein, indem sie weniger Ionen enthält, d. h. sie ist löchrig, unfertig. Diese Verschiedenheit der Ablösefeldstärke und die dadurch entstandene Unfertigkeit müssen wir jedoch erst beweisen.

Man könnte nach Tabelle 2 die Vermutung aussprechen, daß der schlechte Wirkungsgrad der Formierung im Falle Essigsäure die alleinige Ursache der unfertigen Schichtausbildung sei. Diese Tatsache spielt allerdings eine Rolle, aber nur eine sehr unbedeutende.

Die nächste Tabelle zeigt Versuche in gesättigter Kaliumacetat- + Eisessiglösung und in Wasser + eine Spur H_2SO_4, einer Lösung, worin der Wirkungsgrad der Formierung kleiner als in Essigsäure ist. Zum Vergleich sind die Werte in 10%iger H_2SO_4 angegeben. Dauer der Formierung 1 Stunde, Messung der Kapazität in 10%iger H_2SO_4.

Aus Tabelle 3 geht zwangsläufig hervor, daß die Angabe der Restströme als Kriterium für die Qualität der Schicht sehr zweifelhaft ist. Weiter geht aus der Tabelle eindeutig hervor, daß der Einfluß des schlechten Wirkungsgrades der Formierung nicht wesentlich ist, daß im Falle Essigsäure aber ein anderes Moment eine wesentliche Rolle spielt, eben die Ablösefeldstärke. Die Schichten enthalten weniger Ionen als in Wasser formiert, sind also unfertig. Diese Tatsache läßt sich außerdem sehr einfach beweisen.

Tabelle 3.

Formierung	W_Ω	U_{Volt}	Farbe	j_R	C	φ
$H_2O + H_2SO_4$.	30 000	20	hellbraun	$150 \cdot 10^{-7}$ A/cm²	0,54 μF/cm²	2° 25′
$H_2O + H_2SO_4$.	10 000	20	„	$70 \cdot 10^{-7}$	0,52	1° 15′
CH_3CO_2H . .	7 800	20	„	$7{,}7 \cdot 10^{-7}$	1,21	9° 6′
10%ige H_2SO_4	< 0,1	20	„	$7{,}7 \cdot 10^{-7}$	0,48	1° 8′

Aus den Reststromwerten berechnet sich der Widerstand der Oxydschicht nach einstündiger Formierung mit 20 Volt in Eisessig zu 26 Megohm/cm². Taucht man denselben Stab in 10%ige H_2SO_4 und legt wiederum 20 Volt an, so erhält man beim Einschalten einen Stromstoß von 10^3facher Größe des ursprünglichen Reststromes, d. h. der Widerstand der Schicht ist nur 26000 Ohm. Es findet eine regelrechte Nachformierung statt, wobei die Interferenzfarbe sich nicht ändert, Kapazität und Reststrom aber nach wenigen Minuten dieselben Werte erreichen, die sie bei normaler Formierung in 10%iger H_2SO_4 annehmen.

Damit ist dreierlei erreicht. Erstens kann die Widerstandstheorie nicht mehr aufrechterhalten werden, zweitens ist die Unfertigkeit der Schichten im Falle Essigsäure erwiesen, drittens ist der Einfluß der Ablösefeldstärke in Abhängigkeit vom Solvens festgestellt.

Die nächste Frage lautet nun, was versteht man unter dieser Unfertigkeit und wie ist sie physikalisch zu erklären.

Zu diesem Zweck ist der Mechanismus des Aufbaues der Schicht näher zu verfolgen. Man macht sich die Verhältnisse am besten am entgegengesetzten Beispiel klar. Wenn ein Kristall oder eine Schicht, welche ein Gitter hat, sich auflöst, so findet der Beginn des Auflösungsprozesses an den schwächsten Stellen statt, den Aktivzentren. Dann werden die Ionen gelöst, welche den geringsten Widerstand bieten, die Lockerionen und Kantenionen und dann erst die restlichen. Diesen Lösungsprozeß kann man in seinen einzelnen Phasen sehr gut bei den anodisch erzeugten Sperrschichten von Wolframtrioxyd verfolgen. WO_3 ist nach chemischen Lehrbüchern in verdünnten Säuren unlöslich, es ist aber trotzdem so weit löslich, daß man den Vorgang an den WO_3-Schichten optisch verfolgen kann. Formiert man Wolfram in verdünnter HNO_3 bis 20 Volt eine Stunde, so erhält man eine hellgelbe Interferenzfarbe, nach 24stündiger Formierung ist die Farbe tiefgelb. Nach einstündiger Formierung bis 40 Volt ist die Interferenzfarbe blau. Es wurden nun folgende Versuche angestellt. An einem Wolframstab wurde eine bestimmte Fläche abgegrenzt, dann der blanke Stab in verdünnte HNO_3 getaucht und die „Polarisationskapazität" gemessen. Unter Polarisationskapazität soll folgendes verstanden werden. Die Spannung des Röhrensummers betrug ungefähr 1,5 Volt, so daß an der Zelle selbst etwa 0,8 Volt Effektivwert oder 1,2 Volt Scheitelwert Wechselspannung lagen. Diese Spannung liegt weit unter der Zersetzungsspannung, so daß die bekannten Polarisationserscheinungen auftreten. Die Zelle verhält sich wie ein Kondensator großer Kapazität und großen Verlustwinkels.

Formiert man nun bis 40 Volt und mißt die Kapazität unter Spannung, so erhält man einen bestimmten Wert. Schaltet man die Spannung ab, so beginnt die Schicht sich sofort aufzulösen, d. h. Kapazität und Verlustwinkel werden dauernd größer. Diese Tatsache haben Güntherschulze und Betz[1]) schon festgestellt. Mißt man nach 10 bis 12 Stunden wieder die Kapazität, so erhält man beinahe die Werte der Polarisationskapazität; die Interferenzfarbe ist nach wie vor blau. Die Schicht ist also in ihrer Struktur völlig zerstört, was man auch daraus erkennen kann, daß bei Wiedereinschalten der Spannung der Strom fast dieselben Werte annimmt, als ob der Stab überhaupt nicht formiert gewesen wäre.

Formiert man den Stab bis 40 Volt eine Stunde und schaltet dann auf 20 Volt um, so mißt man nach 12 Stunden fast die entsprechenden Werte für 12stündige Formierung mit 20 Volt. Die Interferenzfarbe ist noch blau. Nach 24 Stunden mißt man ungefähr dieselben Kapazitätswerte, als ob der Stab 24 Stunden nur mit 20 Volt formiert gewesen wäre. Die Interferenzfarbe ist, bei senkrechter Inzidenz des Lichtes gesehen, dunkelgelb, bei schräger Inzidenz blau, d. h. es sind noch genügend „Stoppeln" stehen geblieben, die alte Schicht ist noch nicht völlig aufgelöst. Es ist nun anzunehmen, daß der Aufbau der Schicht nach denselben, allerdings umgekehrten Vorgängen verläuft, mit dem Unterschied, daß beim Aufbau die Autostabilität hinzukommt, eine Erscheinung, die beim Lösungsvorgang völlig fehlt. (Natürlich bei allen Ventilmetallen.) Es bedarf also nur eines geeigneten Mittels, um die Schicht nicht zu schnell wachsen zu lassen, so daß man die einzelnen Phasen des Wachstums beobachten kann. Das ist bei Essigsäure offenbar der Fall. Mit grober Annäherung kann man sagen, daß die Ausbildungsgeschwindigkeit der Schicht mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sinkt.

Wenn nach einstündiger Formierung in Essigsäure die Schicht in der Tat unfertig ist, so wie es beim Lösen der WO_3-Schichten beobachtet wurde, so muß auch eine Abhängigkeit der Kapazitätsmessung vom Elektrolyten vorhanden sein, d. h. je nach Größe von Anion und Kation müssen dieselben verschieden tief in die „Poren" eindringen können, falls die „Poren" so klein sind, daß dieser Effekt zu beobachten ist. Diese Tatsache wurde auch festgestellt. Tabelle 4 gibt die Abhängigkeit der Kapazitätsmessungen vom Elektrolyten nach einstündiger Formierung in gesättigter CH_3CO_2K in Essigsäure. Die Konzentration spielt keine Rolle.

Ein noch besseres Bild von dem unfertigen Zustand der Schichten kann man aus den folgenden Versuchen erkennen. Ein Tantalstab wurde

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **71**, 106, 1931.

Tabelle 4.

H_2SO_4	$C = 5{,}82\,\mu F$	K_2CO_3	$C = 4{,}00\,\mu F$
CH_3CO_2H	$C = 2{,}18$	$NaOH$	$C = 3{,}74$
HCO_2H	$C = 3{,}08$	$KMnO_4$	$C = 2{,}70$
HCl	$C = 6{,}82$	$KSCN$	$C = 2{,}53$
HNO_3	$C = 6{,}41$	$CaCl_2$	$C = 2{,}02$
H_2CrO_4	$C = 3{,}03$	$NaCl$	$C = 2{,}61$
$LiBr$	$C = 2{,}87$	KCl	$C = 2{,}95$
Na_2SO_4	$C = 2{,}51$	$Ca(NO_3)_2$ . . .	$C = 2{,}56$

in verschiedenen Flüssigkeiten formiert und seine Kapazität jeweils in 10%iger H_2SO_4 gemessen, dann die Säure erhitzt, so daß der Stab bis $\sim 100^0$ erwärmt wurde. Die Kapazität wurde dann von 10 zu 10^0 bei fallender Temperatur gemessen. Dabei ergab sich das zu erwartende Resultat, daß nämlich durch die Erwärmung die „Poren" erweitert werden, d. h. je höher die Temperatur, desto größer die Kapazität.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse an Tantalstäben, die jeweils bis 20 Volt formiert waren. Messung der Kapazität in $\mu F/cm^2$ von 80^0 abwärts bis 0 in 10%iger Schwefelsäure.

Tabelle 5.

t	CH_3CO_2H $W = 7800\,\Omega$	C_4H_9OH $W = 1500\,\Omega$	$H_2O + H_2SO_4$ $W = 30000\,\Omega$	$H_2O + H_2SO_4$ $W = 10000\,\Omega$	10%ige H_2SO_4 $W = < 0{,}1\,\Omega$	
20	1,21	0,60	0,54	0,52	0,48	vor der Erwärmung
80	2,95	1,22	1,06	0,755	0,526	
70	2,31	1,18	1,03	0,754	0,522	
60	2,14	1,13	1,00	0,745	0,517	
50	1,90	1,08	0,982	0,733	0,514	
40	1,78	1,04	0,956	0,726	0,512	
30	1,64	1,01	0,935	0,708	0,507	
20	1,54	0,981	0,914	0,696	0,503	
10	—	0,95	0,898	0,691	—	
0	—	0,908	0,874	0,678	—	

Die Tabelle 5 ist wieder sehr aufschlußreich. Sie zeigt nochmals die verschiedenen Grade der Unfertigkeit in ganz klarer Weise und die Fertigkeit der Schicht bei Formierung in 10%iger H_2SO_4. Sie zeigt weiter, daß bei Erhitzung der Schicht auf 100^0 die Elastizitätsgrenze der unfertigen Schicht überschritten ist, denn die Messung der Kapazität bei 20^0 nach erfolgter Erwärmung gibt größere Werte, als die Messung direkt nach beendeter Formierung.

Daß es sich bei den angegebenen Kapazitätsänderungen nicht um Erscheinungen der dielektrischen Nachwirkung handelt, konnte durch Frequenzmessungen bewiesen werden. Es wurden Versuche im Bereich von

ω = 400 bis 12500 Hertz angestellt. Dabei änderte sich die Kapazität nicht im geringsten, weder bei erwärmten noch kalten Stäben, weder bei fertigen noch unfertigen Schichten.

Damit ist gezeigt worden, daß die Schichten, in Essigsäure formiert, in der Tat unfertig sind, und zwar in der Weise, daß bei dem Aufbau der Ta_2O_5-Schichten zunächst „Poren" im Gitter entstehen, und zwar fehlen offenbar die Kantenbausteine, welche erst später eingesetzt werden. Damit ist gleichzeitig eine Erklärung des Alterns gegeben. Je länger man ein Ventilmetall formiert, desto besser werden die „Poren" ausgefüllt. Das Altern ist beendet, wenn aufbauende und widerstrebende (lösende) Kräfte sich das Gleichgewicht halten.

Es ist nötig, hier eine Erklärung hinzuzufügen, die einem eventuellen Einwand von vornherein entgegentritt. Man könnte einwenden, daß die eben angegebenen Mitteilungen über „Poren" der Güntherschulzeschen Theorie der Autostabilität widersprechen. Danach wird das Wachstum der Schichten dadurch reguliert, daß überall da, wo eine schadhafte Stelle sich befindet, der Strom dort stärker wird und damit automatisch das Loch durch Formierung zugestopft wird.

Meines Erachtens paßt diese Theorie durchaus mit der Theorie der unfertigen Schichtausbildung zusammen. Wir müssen nur beide noch etwas schärfer fassen. Zur Ausbildung der Schichten bedürfen wir einer bestimmten Energie, die wir aufwenden müssen und von außen zuführen. Diese zugeführte Energie teilt sich in 1. die Ablöseenergie, 2. die Gitterenergie. Die Ablöseenergie ist während der Formierung überall die gleiche, die Gitterenergie ist verschieden, je nachdem „normale Bausteine" oder „Kantenbausteine" einzufügen sind. Fig. 4 gibt eine schematische Übersicht über die Verhältnisse.

Legt man eine Zelle an eine konstante Spannungsquelle und trägt den Strom als Funktion der Zeit auf, so erhält man Kurve 1. Wenn die entstehende Schicht nur aus normalen Bausteinen bestünde, so würde für jede Stelle der Schicht diese Charakteristik gelten. Die Schicht enthält aber auch Kantenbausteine. Kantenbausteine bedürfen zu ihrer Einfügung größerer Energie. Die Kurve 1, welche mit U = konst. multipliziert auch für die Momentanwerte der zugeführten Energie gilt, ist demnach die Summe aller einzelnen Strom/Zeit-Kurven 2 und 3. Kurve 2 gilt für eine normale Baustelle, Kurve 3 für eine Kantenbaustelle. (Von Lockerstellen und ausgezeichneten Lockerstellen soll abgesehen werden. Sie ändern das Bild nicht.) Greift man einen beliebigen Zeitpunkt x heraus, so ist a die für eine normale Baustelle, b die für eine Kantenbaustelle mehr aufgewandte Energie.

Der Strom geht an den Kantenbaustellen also langsamer zurück, als an normalen Baustellen, d. h. aber, die Kantenstellen wachsen langsamer, als die normalen Stellen. Es fragt sich nun, wie groß der Wachstumsgeschwindigkeitsunterschied zwischen den einzelnen Stellen ist. Hierüber geben die Experimente Auskunft. Wenn man in wässeriger Lösung z. B. 10%iger H_2SO_4 formiert, so ist nach einer Stunde kein Unterschied bei Kapazitätsmessung in verschiedenen Elektrolyten festzustellen, d. h. auch an den Kantenstellen ist dieselbe Schichtdicke erreicht, wie an normalen Stellen. Die Schicht hat sich sehr schnell ausgebildet. Schaltet man nun vor die Zelle einen Vorwiderstand, oder was dasselbe ist, verdünnt man den Elektrolyten immer mehr, so verschieben sich die Verhältnisse. Fig. 5 zeigt ein schematisches Bild der Energieverteilung an einer beliebigen Stelle.

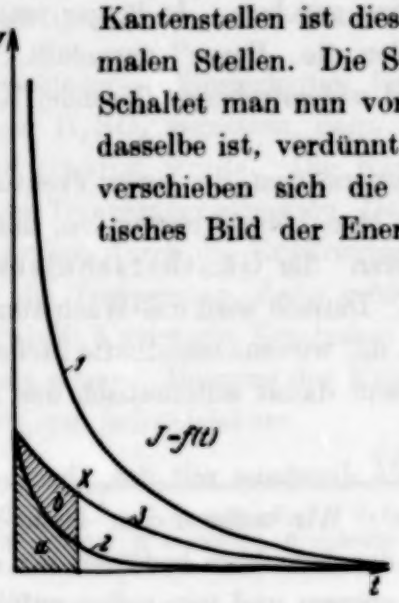


Fig. 4.

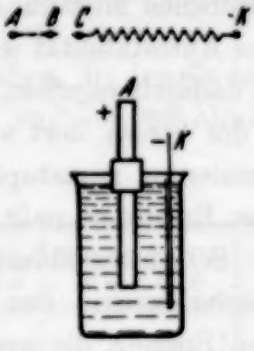


Fig. 5.

Betrachtet man wiederum die an eine konstante Spannungsquelle gelegte Zelle. Dann können folgende Punkte unterschieden werden. A sei die Anode, zwischen A und C befinde sich eine Gitterbaustelle, zwischen B und C die Stelle, wo die Elektronen abgelöst werden mit einem konstanten Energiebedarf. Zwischen C und K, der Kathode, liegt der Widerstand des Elektrolyten, wo zunächst die meiste Energie benötigt wird. Durch das ganze System fließt, als äußeres Kennzeichen eines Energiezustandes, der Strom I. Betrachtet man zwei Flüssigkeiten gleicher Leitfähigkeit, aber verschiedener Ablösefeldstärke, so tritt eine Änderung des Energiezustandes bei ABC ein. Der Energiebedarf bei BC ist in dem einen Fall größer als in dem anderen, d. h. trotz gleichen Stromes I ist die eigentliche zum Gitterbau zur Verfügung stehende Energie AB in beiden Fällen verschieden, die Schicht wächst also einmal schneller als beim anderen Mal. Ja, es ist ohne weiteres möglich, daß die Schicht in einer Flüssigkeit mit besserem Leitvermögen aber größerer Ablösefeldstärke langsamer wächst, als in einer Flüssigkeit geringerem Leitvermögens aber kleiner Ablösefeldstärke

(Wasser—Essigsäure). Es ist also nach diesen Überlegungen möglich, bestimmtere Aussagen über die Wachstumsgeschwindigkeit von normalen und Kantenbaustellen zu machen. Ein in Essigsäure bis 20 Volt formierter Stab zeigt nach einer Stunde dieselbe Interferenzfarbe wie bei Formierung in 10%iger Schwefelsäure, d. h. die normalen Bausteine sind alle eingefügt. Die Kapazitätsmessung zeigt aber, daß die Kantenbausteine teilweise (oder alle?) noch fehlen. Noch nach 46stündiger Formierung sind Unterschiede festzustellen, die erst nach 60 Stunden etwa verschwinden. Daraus ergibt sich, daß die normalen Baustellen mindestens 60mal so schnell wachsen wie die Kantenstellen, wahrscheinlich aber noch schneller. Für normale wässerige Lösungen heißt das, in mindestens einer Minute sind alle normalen Bausteine eingefügt, die charakteristische Interferenzfarbe ist erschienen, was auch in der Tat durch das Experiment nachzuweisen ist.

Nach dem bisher Gesagten ist es nun leicht, den von Güntherschulze eingeführten Begriff der Autostabilität in die Theorie mit einzubeziehen. Wird eine Stelle der Schicht während der Formierung lädiert, oder versucht sie irgendwie zurückzubleiben, so wird durch den an dieser Stelle stärkeren Strom die Schicht sofort verstärkt, bis sie die richtige Dicke erreicht hat; das Wachstum ist autostabil. Für eine solche lädierte Stelle, die gegenüber den ultramikroskopischen Gitterbaustellen als makroskopisch zu bezeichnen ist, gelten natürlich die oben angestellten Überlegungen ebenfalls, so daß auch hier der Wachstumsgeschwindigkeitsunterschied von normalen und Kantenbaustellen auftritt. Da aber die Einfügung von normalen Bausteinen bei wässerigen Lösungen normaler Konzentration sehr schnell vor sich geht, war es nicht nötig, diesen Unterschied erst hervorzuheben, zumal bei kapazitiven Messungen immer eine Stunde in der Regel formiert wird. In dem Güntherschulzeschen Begriff der Autostabilität ist dieser Wachstumsunterschied enthalten, ohne daß er in Erscheinung zu treten braucht. Bei nichtwässerigen Lösungen tritt er aber in Erscheinung, und zwar unter Umständen so erheblich, daß der Begriff der Autostabilität seinen Sinn verliert.

III. Folgerungen aus den Messungen. Es ist in dem vorhergehenden Teil soviel von Poren die Rede gewesen, insbesondere ihr Vorhandensein bewiesen worden, daß in diesem Zusammenhang eine weitere Überlegung anzustellen ist. W. J. Müller[1]) und Konopicky, sowie Dobiaš, Kramp und Lebedinskaja[2]) haben eine Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung vorgeschlagen, die von der Güntherschulzeschen merklich

[1]) W. J. Müller, ZS. f. phys. Chem. (A) **141**, 343, 1929.
[2]) A. Dobiaš, L. Kramp u. O. Lebedinskaja, ZS. f. Phys. **61**, 852, 1930.

abweicht. Sie nehmen die Schicht *als porös und vom Elektrolyten erfüllt an* und erklären die Ventilwirkung dadurch, daß die Poren in der undurchlässigen Richtung durch elektroosmotische Kräfte zusammengepreßt werden, so daß die Ionen des Elektrolyten einen hohen Widerstand finden, während in der durchlässigen Richtung die Poren offen stehen und damit dem Strom ein leichter Durchgang gestattet ist.

Die vorstehenden Untersuchungen stellen meines Erachtens nach den besten Beweis für die Unrichtigkeit der Müllerschen Theorie dar.

Dadurch, daß es gelang, die Ausbildung der Schicht in einem bestimmten, unfertigen Stadium abzubrechen, gelang es, zu beweisen,

a) daß die Schichten während des Wachsens in dem erläuterten Sinne „porös" sind,

b) daß sie nach beendeter Formierung keineswegs „porös" mehr sind.

Auch über die Größe der „Poren" im unfertigen Zustande der Schicht können wir uns ein Bild machen. Das kleine H-Ion vermag naturgemäß am tiefsten einzudringen, Salzionen der Alkaligruppe schon viel weniger und die Ionen des $CaCl_2$ ganz wenig. *Die „Poren" sind also so klein, daß nicht jeder Elektrolyt sie erfüllen kann.* Die mitgeteilte Tabelle über die Abhängigkeit der Kapazitätsmessung vom Elektrolyten kann beliebig erweitert werden.

Wenn es also schon bei den unfertigen Schichten einem Teil der Ionen nicht mehr möglich ist, infolge ihrer Größe in die „Poren" einzudringen, um wieviel weniger ist es möglich, daß der Elektrolyt bei den fertigen Schichten in den eventuell noch verhandenen „Poren" sitzt. Die einwandfreie Übereinstimmung zwischen optischen und kapazitiven Messungen, wie sie Güntherschulze als erster feststellte, sowie die eben mitgeteilten Versuche, woraus ersichtlich ist, wie sich „Poren" sofort durch Kapazitätsmessungen bemerkbar machen, lassen eine weitere Aufrechterhaltung der Müllerschen Theorie als unmöglich erscheinen.

Wie weit sich die Ergebnisse der Arbeit noch erweitern lassen, ist schwer zu sagen. Es stehen sicher noch Möglichkeiten offen, insbesondere aus der Größe der „Poren" Rückschlüsse auf die Struktur der Ionen zu ziehen. Sie sollen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die Gewährungen der Mittel zur Durchführung vorstehender Arbeit aussprechen. Nicht minder gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze, dem ich für Unterstützungen in jeder Beziehung besonders verpflichtet bin.

Die Schwächung der Ultrastrahlung beim Durchgang durch verschiedene Materialien.

Von **E. G. Steinke** und **H. Tielsch** in Königsberg i. Pr.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1933.)

Mit einer Hochdruckionisationskammer wurde die Schwächung der Ultrastrahlung im Meeresniveau beim Durchgang durch verschiedene Materialien untersucht. Es wurde hierbei bestimmt, daß 1,00 cm Blei 1,18 cm Eisen oder 3,5 cm Aluminium äquivalent ist. Nach Schalenelektronen berechnet hätte 1,00 cm Pb 1,29 cm Fe oder 3,46 cm Al entsprechen müssen, bei Einrechnung auch der Kernelektronen 1,52 cm Fe oder 4,22 cm Al. Es zeigt sich, daß die Annahmen über die Streuung der Ultrastrahlung an allen Elektronen mit diesen Versuchen nicht in Einklang zu bringen sind.

Die vorliegenden Messungen verfolgten den Zweck, diejenigen Schichtdicken verschiedener Materialien festzustellen, die in bezug auf die Schwächung der Ultrastrahlung einander äquivalent sind. Früher betrachtete man hierfür gleiche Schalenelektronendichten als gleichwertig. Nach Jeans-Regener[1]) sollen bei den härtesten Komponenten jedoch alle Elektronen — auch die Kernelektronen — dafür in Betracht gezogen werden.

Zur Untersuchung dieser Frage wurde die Ultrastrahlung im Meeresniveau durch Gebäudedecken von etwa 8 cm Bleiäquivalent und durch einen die Ionisationskammer allseitig umgebenden Bleipanzer von 16 cm Dicke so weit vorgefiltert, daß die weichen Sekundär- und Primärbestandteile dadurch verschwanden und nur noch die härtesten Komponenten übrigblieben. Die weitere Umhüllung mit allseitig 10 und 20 cm Pb ergab dann bei logarithmischer Auftragung eine exakte Gerade[2]).

Dann wurde unter Beibehaltung der Vorfilterung durch das Gebäude und des die Kammer unmittelbar umschließenden 16 cm Bleifilters um dieses herum statt des weiteren Bleies allseitig bis zu 30,7 cm Eisen und bis

---

[1]) Z. B. E. Regener, Phys. ZS. **34**, 321, 1933.

[2]) Eine genaue Berechnung des Absolutwertes des Schwächungskoeffizienten läßt sich aus diesen Messungen nicht durchführen, weil das Schwächungsmedium nicht Halbkugelgestalt, sondern Würfelform hatte. Dadurch wird die Schwächung größer und der gefundene μ-Wert ($\mu_{Pb} = 5{,}07 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$) dürfte etwas über dem wahren Wert für das Strahlengemisch liegen.

zu 14 cm Aluminium gepackt. Ein Übergangseffekt konnte hierbei nicht auftreten, weil nach den Messungen von Steinke und Schindler[1]) die Breite der Übergangszone kleiner als 16 cm Pb ist und demnach das innenliegende Bleifilter genügte, um die weiche Zusatzsekundärstrahlung der außenliegenden Materialien zu absorbieren.

Die Messungen erfolgten mit einer 3,36 Liter fassenden Stahlkammer, die mit Kohlensäure von 30 Atm. gefüllt und mit einem Hoffmannelektrometer eigener Konstruktion verbunden war. Die Elektrometerausschläge wurden kompensiert und alle 2 Stunden photographisch festgehalten. Zur Ausmerzung von langdauernden Ultrastrahlungsschwankungen (Jahresgang usw.) wurden alle 2 Tage Kontrollmessungen des „Nullwertes" (Ionisation ohne Absorber, nur mit 16 cm Bleifilter) zwischengefügt und sämtliche Werte, auf 760 mm Hg reduziert, hierauf bezogen. Für jede einzelne Materialdicke wurden mindestens 100 Registrierstunden gebraucht.

Tabelle 1.

Material M	Materialdicke D cm	Ultrastrahlungsintensität J_u [2]) Volt · cm/2 Std.	$\log J_u$	$\alpha = \frac{d \log J_u}{d D}$	$\frac{\alpha_{Pb}}{\alpha_M}$
Nullwert . .	0	63,85	1,805 16		
Pb	10	60,68	1,783 05	— 0,002 21	1,00
	19,4	57,68	1,761 03		
	20	57,76	1,761 63		
Fe	2	63,22	1,800 85	— 0,001 87	1,18
	4	62,74	1,797 54		
	10	61,08	1,785 90		
	14	60,16	1,779 31		
	20	58,64	1,768 19		
	30,7	55,96	1,747 88		
Al	2	63,65	1,803 80	— 0,000 63	3,5
	4	63,57	1,803 25		
	10	62,88	1,798 51		
	14	62,62	1,796 71		

Die mehrmonatigen Registrierungen hatten das in Tabelle 1 und Fig. 1 zusammengestellte Ergebnis. Aus den logarithmischen Auftragungen wurden die Neigungen der Geraden, d. h. die Ausdrücke $\frac{d \log J_u}{d D}$ bestimmt.

[1]) E. G. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 649, 1928; Phys. ZS. **31**, 1019, 1930; H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625. 1931.

[2]) Der Restgang ist mit 14,65 Volt · cm/2 Stunden bereits abgezogen. 1 Volt · cm/2 Stunden entspricht etwa 0,0195 Ionenpaaren/cm^3(Normalluft) · sec.

Durch Vergleich mit der Neigung der Bleikurve ergibt sich aus den beiden anderen Geraden, daß 1,00 cm Pb 1,18 cm Fe oder 3,5 cm Al entspricht.

Diesem experimentellen Ergebnis sollen nun die verschiedenen Annahmen über die streuenden Atombestandteile gegenübergestellt werden. Bei alleiniger Streuung an den Elektronen der Atomschale wäre für die Schwächung die Dichte dieser Elektronen maßgebend. Eine leichte Überlegung zeigt, daß diese $\frac{Z}{A} \cdot s$ proportional ist, wobei A das Atomgewicht, Z die Ordnungszahl und s das spezifische Gewicht des Materials bedeuten. Bei Mitberücksichtigung der Kernelektronen wäre die Elektronendichte dem spezifischen Gewicht proportional und die Dichte der Neutronen endlich ist wahrscheinlich $\frac{A-Z}{A} \cdot s$ proportional.

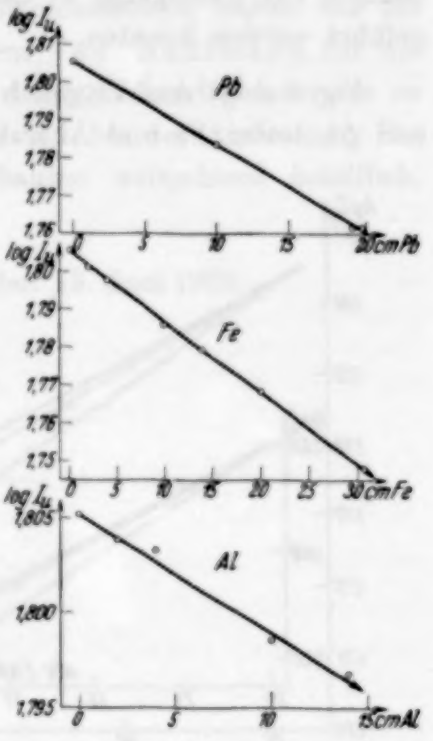


Fig. 1.

In Tabelle 2 sind die Werte berechnet, die für die einzelnen Materialien bei gleicher Dicke dem Gehalt an Schalenelektronen, Elektronen überhaupt und Neutronen proportional sind. Die vorletzten drei Spalten geben die hieraus berechneten Schichtdicken an, die 1 cm Pb äquivalent sind. Die letzte Spalte enthält die beobachteten Werte. Es ist hieraus ersichtlich, daß die Verhältniszahlen für die berechneten äquivalenten Schichtdicken dann den beobachteten am nächsten kommen, wenn für ihre Berechnung der Gehalt an Schalenelektronen zugrunde gelegt wird. Die dann noch vorhandene Abweichung

Tabelle 2.

Material M	Z	A	s	$a=\frac{Z}{A}\cdot s$	$b=\frac{A-Z}{A}\cdot s$	Verhältnis der Gesamtelektronen $\frac{s_{Pb}}{s_M}$	Verhältnis der Schalenelektronen $\frac{a_{Pb}}{a_M}$	Verhältnis der Neutronen $\frac{b_{Pb}}{b_M}$	Beobachtetes äquivalentes Dickenverhältnis $\frac{a_{Pb}}{a_M}$
Pb	82	207,2	11,4	4,50	6,90	1,000	1,000	1,000	1,00
Fe	26	55,84	7,5	3,50	4,01	1,520	1,285	1,720	1,18
Al	19	27,0	2,7	1,30	1,40	4,22	3,46	4,93	3,5

beim Eisen liegt aber außerhalb des Meßfehlers, der in den beobachteten logarithmischen Neigungen bei Blei und Eisen etwa 1% beträgt. Beim Aluminium ist die Angabe ungenauer, weil der absorbierte Ultrastrahlungsanteil wesentlich geringer war. Dieses Material stand nur in geringeren Mengen zur Verfügung, so daß die Messungen nur bis 14 cm Dicke ausgeführt werden konnten.

Fig. 2 zeigt den Vergleich zwischen den Schwächungen durch Pb, Fe und Al, wobei Fe und Al auf Bleiäquivalente umgerechnet wurden, und

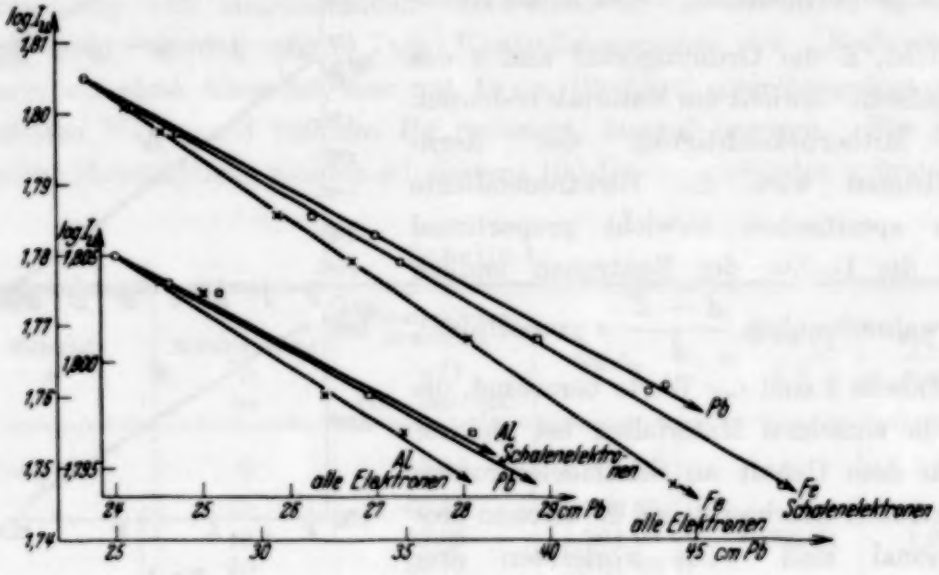


Fig. 2.

zwar einmal entsprechend dem Gehalt an Schalenelektronen und das andere Mal unter Berücksichtigung aller Elektronen. Für die Jeans-Regenersche Annahme, daß alle Elektronen als streuend anzusehen sind, können wir demnach in unseren Messungen keine Stütze finden. Andererseits möchten wir unser Ergebnis, daß sich äqiuvalente Dicken angenähert aus dem Gehalt an Schalenelektronen berechnen lassen, nicht so gedeutet wissen, als ob die Schwächung nur in der Schale des Atoms vor sich ginge. Dem widersprechen schon die aus Nebelkammerbeobachtungen u. a. bekannten Zertrümmerungserscheinungen, die es uns überhaupt fraglich erscheinen lassen, ob man bei der Ultrastrahlung die Streuung als den normalen Schwächungsprozeß ansehen darf, besonders, da der Wellencharakter der Ultrastrahlung in letzter Zeit stark in Frage gestellt wird. Unser Ergebnis ließe sich auch durch die Annahme erklären, daß für die Schwächung solche Kernbestandteile verantwortlich sind, deren Zahl

bei den bisher von uns untersuchten Materialien dem Gehalt an Schalenelektronen proportional ist. Wir wollen durch Benutzung anderer Schwächungsmittel weiteres experimentelles Material hierzu beibringen.

Der Notgemeinschaft und der Helmholtzgesellschaft haben wir für weitgehende finanzielle Förderung und Herrn Prof. Kaufmann für die Bereitstellung der Institutsmittel und sein stetes förderndes Interesse zu danken. Herr cand. phys. A. Gastell war uns bei der Aufstellung der umfangreichen Apparatur- und Panzeraufbauten weitgehend behilflich, wofür ihm ebenfalls gedankt sei.

Königsberg, I. Physikalisches Institut, den 15. Juni 1933.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für Physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 23.)

Anomalien bei der spiegelnden Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. I[1]).

Von **R. Frisch** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1933.)

Die Reflexions- und Beugungskurven von Molekularstrahlen zeigen eigentümliche scharfe Einsattelungen, die näher untersucht wurden. Die Deutung der sehr charakteristischen Erscheinungen ist bisher nicht gelungen; sie dürften mit Adsorption der Strahlmoleküle am Kristall zusammenhängen, und ihr Studium läßt näheren Einblick in den Adsorptionsmechanismus erhoffen.

Wie in früheren Arbeiten[2]) gezeigt wurde, wird ein Molekularstrahl (He, H_2), der auf eine Kristallspaltfläche (z. B. LiF) trifft, von dieser gebeugt wie von einem Kreuzgitter. Arbeitet man mit einem nicht monochromasierten Molekularstrahl, in dem die Geschwindigkeiten der Moleküle nach Maxwell verteilt sind, so entspricht dem ein kontinuierliches Spektrum von de Broglie-Wellen; die Beugungskurve (Intensität als Funktion des Beugungswinkels) sollte in diesem Sinne ein Abbild der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung sein. Dies gilt natürlich nur, sofern die Dispersion bei den in Betracht kommenden Wellenlängen annähernd konstant ist; das war bei der meist untersuchten Ordnung (0, $\pm$ 1) bei nicht zu flachem Einfall hinreichend erfüllt. Z. B. zeigt für diesen Fall die gestrichelte Kurve in Fig. 1 die theoretisch zu erwartende Intensitätsverteilung (der hier ziemlich kleine Einfluß der Dispersion ist berücksichtigt). Bei den früheren Versuchen wurden auch immer derartige Kurven gefunden; kleine Unregelmäßigkeiten wurden auf Versuchsfehler geschoben. Als jedoch mit größerer Auflösung (engeren Spalten) gearbeitet wurde, zeigten die Kurven systematische, durchaus reproduzierbare *Abweichungen von der glatten Maxwellform*. Fig. 1 gibt ein Beispiel hierfür. Man sieht z. B., daß die gemessene Kurve bei etwa 26° eine auffallende Einsattelung („Delle")

[1]) Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der D. Phys. Ges. in Kiel am 15. und 17. Juli 1932 vorgetragen. Eine kurze Mitteilung erschien in den Naturwissensch. **20**, 721, 1932.

[2]) U. z. M. Nr. 15; I. Estermann u. O. Stern, ZS. f. Phys. **61**, 95, 1930. O. Stern, Naturwissensch. **17**, 391, 1929.

zeigt; eine schwächere bei etwa 20^0. Bei näherer Untersuchung dieser Unregelmäßigkeiten in den Beugungskurven ergab sich die Vermutung,

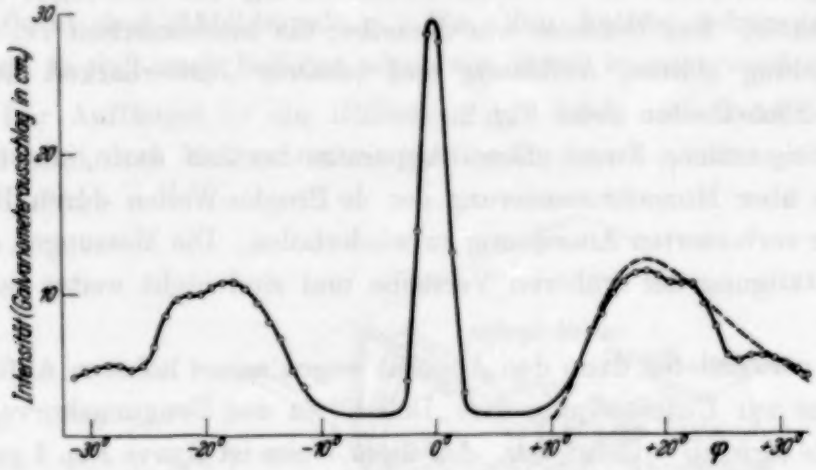


Fig. 1.

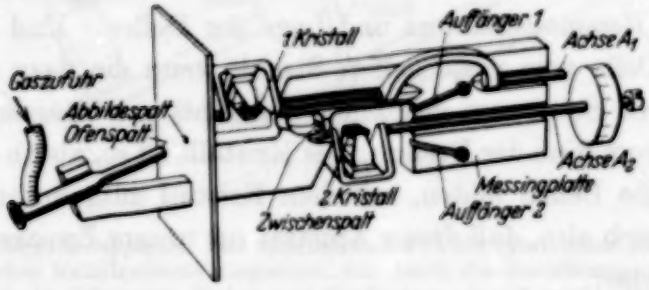


Fig. 2. Zweikristallapparat. Abbildespalt, Zwischenspalt, die Auffängerkanäle (alle 1 mm breit und 0,4 mm tief), die Haltenut für den Ofen und die Lagernuten für die Kristallachsen wurden in die plangeschliffene Messingplatte eingefräst. Die Auffängerkanäle wurden durch (nicht gezeichnete) plangeschliffene Glasplatten abgedeckt. Die schwarz gezeichnete Bohrung am Ende jedes Auffängerkanales führt nach hinten zu einem Hitzdrahtmanometer. Der Strahl, durch Ofenspalt und Abbildespalt definiert, trifft auf den 1. Kristall. Dieser kann nun um die Achse A_1 gedreht werden, wobei nacheinander die verschiedenen gebeugten Strahlen der Ordnung (0, ± 1) durch den Zwischenspalt auf den 2. Kristall fallen; hier werden sie wieder gebeugt und gelangen in den Auffänger 1. Bei den jetzigen Versuchen war der 2. Kristall entfernt, so daß die vom 1. Kristall gebeugten Strahlen direkt in den Auffänger 2 liefen.

daß diese Erscheinung in Zusammenhang steht mit dem eigentümlichen Verhalten des Reflexionsvermögens bei Drehung des Kristalls in seiner Ebene, wie es bereits früher[1]) beobachtet wurde. Wir haben deshalb auch die spiegelnde Reflexion näher untersucht.

---

[1]) U. z. M. Nr. 15; I. Estermann u. O. Stern, l. c. S. 116.

1. Beugung.

Die ersten Versuche wurden mit einem Zweikristallapparat der gleichen Art ausgeführt, wie er zur Monochromasierung der de Broglie-Wellen[1]) gedient hatte. Das Gehäuse war dasselbe; die mechanischen Teile waren zur Erzielung höherer Auflösung und besserer Justierbarkeit neu konstruiert; Einzelheiten siehe Fig. 2.

Der eigentliche Zweck dieses Apparates bestand darin, die früheren Versuche über Monochromasierung der de Broglie-Wellen durch Beugung mit einer verbesserten Anordnung zu wiederholen. Die Messungen ergaben eine Bestätigung der früheren Versuche und sind nicht weiter publiziert worden.

Wir verwendeten dann den Apparat wegen seines höheren Auflösungsvermögens zur Untersuchung der „Dellen" in der Beugungskurve, wobei der zweite Kristall entfernt war. Auf diese Weise ist Kurve Fig. 1 gemessen worden. Beim Arbeiten zeigte es sich, daß es sehr auf die genaue Justierung des Kristalls ankam; insbesondere bedingte schon eine sehr kleine Drehung des Kristalls in seiner Ebene eine beträchtliche Unsymmetrie bezüglich Intensität der Beugungsmaxima und Lage der Dellen. Und zwar entfernt sich die eine Delle vom gespiegelten Strahl, wenn die dazu symmetrische (auf der anderen Seite vom gespiegelten Strahl) sich diesem nähert. Die Abhängigkeit vom Sinn der Drehung des Kristalls ist so, als ob die gebeugten Strahlen, die die Dellen bilden, mit dem Kristall mitgedreht würden.

Es zeigte sich also, daß dieser Apparat für unsere Zwecke verschiedene Nachteile aufwies:

1. Die Justierung der Kristalle konnte nicht im Vakuum geändert werden.

2. Da der Auffänger fest war und die Einstellung der verschiedenen gebeugten Strahlen durch Drehen des Kristalls um eine Hauptachse seines Oberflächengitters erfolgte, wurde dabei immer auch die Einfallsrichtung geändert.

3. Der Einfallswinkel konnte bei festgehaltener Einfallsebene nicht variiert werden.

Es wurde daher der in Fig. 3 dargestellte Apparat konstruiert, der folgende Bewegungsmöglichkeiten aufwies:

1. Der Kristall konnte im Vakuum in seiner Ebene gedreht werden, im übrigen war seine Lage festgelegt.

---

[1]) U. z. M. Nr. 18; I. Estermann, R. Frisch u. O. Stern, ZS. f. Phys. **73**, 348, 1931.

2. Auch der einfallende Strahl war fest; doch konnten drei verschiedene Einfallswinkel[1]) (11,6, 18,5 und 25,4°) benutzt werden. Zu diesem Zwecke waren drei Öfen in der aus der Fig. 3 ersichtlichen Weise vorgesehen (und entsprechend drei Abbildespalte). Die Öfen hatten getrennte Gaszuleitungen, so daß nach Belieben einer von ihnen benutzt werden konnte.

3. Der Auffänger — ein Röhrchen, das durch eine Rohrleitung mit Gelenken mit dem Meßmanometer verbunden war — konnte über einen

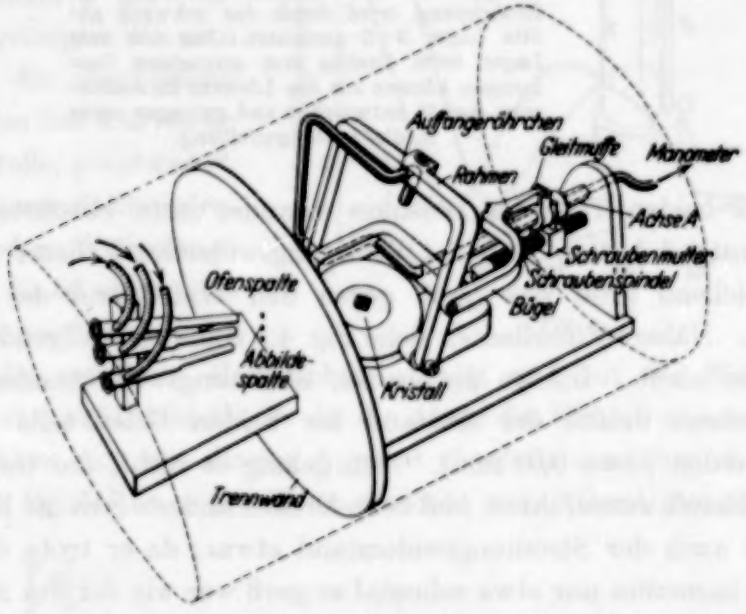


Fig. 3. Beugungsapparat. Der Apparat wurde in ein (gestrichelt gezeichnetes) zylindrisches Metallgehäuse eingesetzt, das durch die kreisförmige Trennwand wie üblich in Ofenraum (links) und Strahlraum geteilt wird. Beide Räume werden getrennt durch Stahlpumpen evakuiert. Die Verschiebung des Auffängers erfolgt durch zwei (nicht gezeichnete) Schliffe im rechten Gehäusedeckel; der eine dreht die Achse *A* und damit den mit ihr verbundenen Auffänger um diese Achse; der andere dreht die Schraubenspindel und verschiebt damit die Schraubenmutter und die mit ihr gekuppelte Gleitmuffe, die auf der Achse *A* gleitet und dabei durch Vermittlung eines (nur zur Hälfte gezeichneten) Bügels den das Auffangeröhrchen tragenden Rahmen mehr oder weniger aufrichtet.

großen Teil der Halbkugel beliebig geschwenkt werden, wobei das Röhrchen stets auf den Kristall zeigte. Der Auffänger hatte zu diesem Zwecke zwei Bewegungsmöglichkeiten: 1. konnte er um die Achse A gedreht werden; der Betrag dieser Drehung, vom höchsten Punkt aus gerechnet, sei mit ψ bezeichnet; 2. konnte der Winkel ϑ zwischen Auffängerrichtung und Achse A verändert werden. Für $\psi = \pm 90^0$ lag der Auffänger in der Kristallebene; für $\psi = 0$ und $\vartheta = 90^0$ stand er senkrecht zu ihr.

[1]) Unter Einfallswinkel verstehen wir, wie bisher, immer das Komplement des Winkels mit dem Einfallslot (kleiner Einfallswinkel = flacher Einfall).

Auf die Konstruktion der Gelenke in der Rohrleitung mag etwas näher eingegangen werden. Es läge an und für sich nahe, einfach Schliffe zu verwenden; das ist aber nicht zweckmäßig, weil durch die Reibung immer Gas frei wird. Es wurde daher eine Konstruktion entwickelt[1]),

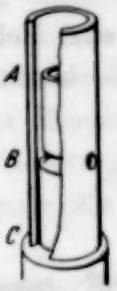


Fig. 4. Gelenk in der Auffängerleitung. Das äußere Rohr ist aufgeschnitten gezeichnet. Die Abdichtung zwischen dem Inneren der Leitung und dem Außenraum besorgt der enge (~ 0,02 mm) Luftspalt $A-B$. Zentrierung wird durch das schwach geölte Lager $B-C$ gesichert. Die aus dem Lager beim Drehen frei gemachten Gasmengen können aus den Löchern im Außenrohr (bei B) entweichen und gelangen nicht in die Auffängerleitung.

bei der die beiden Teile des Gelenkes einander nicht berührten, aber so kleinen Abstand hatten, daß der Strömungswiderstand dieser Undichtigkeit hinreichend groß war (groß gegen den Widerstand des Auffangeröhrchens). Nähere Einzelheiten siehe Fig. 4. Ganz befriedigend arbeiteten die Gelenke nicht. Infolge des großen Strömungswiderstandes des Auffängerröhrchens mußte der Abstand der beiden Gelenkteile sehr klein gewählt werden (etwa 0,02 mm). Nun gelang es nicht, die Gelenke vollständig zentrisch auszuführen, und beim Drehen änderte sich die Zentrierung und damit auch der Strömungswiderstand etwas; da er trotz des kleinen Abstandes immerhin nur etwa zehnmal so groß war wie der des Auffängers, hatte das zur Folge, daß die Empfindlichkeit des Auffängers etwas von seiner Lage abhing. Da aber diese Unterschiede nur gering waren und nur langsam mit der Lage des Auffängers variierten, so hatten sie auf die Ergebnisse keinen merklichen Einfluß.

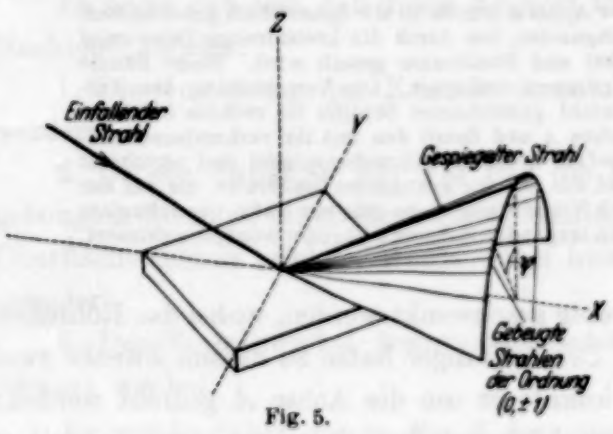


Fig. 5.

Ergebnisse. Der Kristall wurde zunächst, wie üblich, so gedreht, daß eine Hauptachse seines Oberflächengitters gleichnamiger Ionen in die Einfallsebene fiel. Der Auffänger wurde um diese Achse

[1]) Eine ähnliche Konstruktion war schon früher benutzt worden (I. Estermann u. O. Stern, nicht publiziert).

gedreht, wobei sein Winkel mit der Achse konstant und gleich dem Einfallswinkel blieb. Man erhält so zu beiden Seiten des gespiegelten Strahles die gebeugten Strahlen der Ordnung (0, ± 1) (s. Fig. 5).

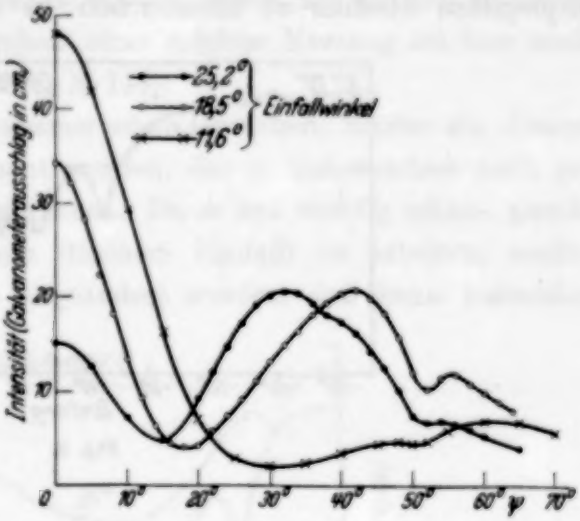


Fig. 6.

In Fig. 6 ist als Ordinate die Intensität, als Abszisse der Drehwinkel ψ des Auffängers aufgetragen. Wie man sieht, liegt die ausgeprägte Delle bei allen drei Kurven an derselben Stelle, ψ = etwa 51°, trotzdem dieser Stelle jedesmal eine andere Wellenlänge entspricht. Es ist also so, als ob es eine *ausgezeichnete Ebene* gibt, die die erwähnte Hauptachse enthält und mit der Einfallsebene einen Winkel von 51° bildet[1]), *in der die Atome den Kristall ungern verlassen.*

Wir haben nun mit diesem Apparat ebenfalls den Versuch gemacht, bei dem der Kristall in seiner Ebene verdreht war. (Der Unterschied gegen

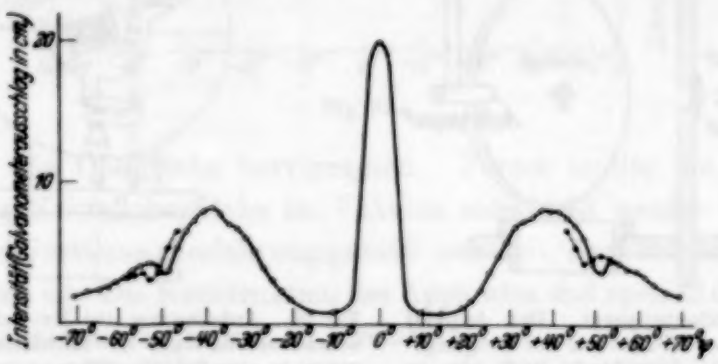


Fig. 7. Die gestrichelten Kurvenstücke zeigen den Einfluß einer kleinen Verdrehung (~ 2°) des Kristalls in seiner Ebene.

vorhin ist der, daß hier die Einfallsrichtung beim Ausmessen der Beugungskurve fest blieb.) Wie man aus Fig. 6 sieht, hat die Drehung denselben Einfluß wie oben: die Dellen werden „mitgenommen"; es sieht so aus, wie wenn die „verbotenen Ebenen" mit dem Kristall annähernd starr verbunden wären.

[1]) Das ist unseres Wissens keine im Kristallgitter irgendwie ausgezeichnete Ebene.

11. Reflexion.

Nach diesen Ergebnissen schien es uns wichtig, das Verhalten des gespiegelten Strahles zu untersuchen; es war zu erwarten, daß das Re-

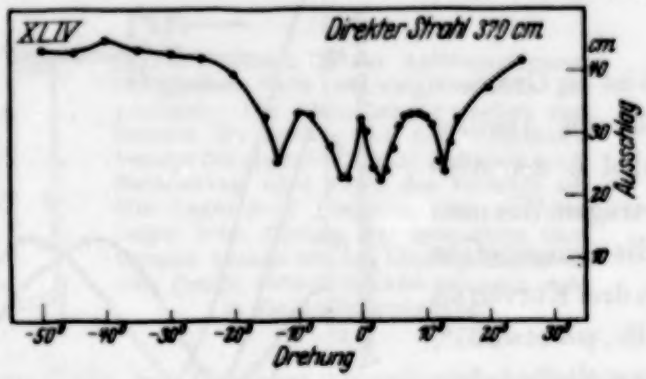


Fig. 8.

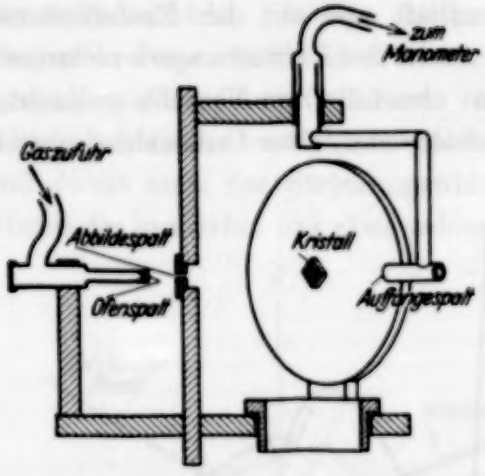


Fig. 9. Reflexionsapparat. Der Apparat paßt in dasselbe Gehäuse wie der Beugungsapparat (Fig. 3). Der Strahl läuft hier in der Gehäuseachse und trifft auf den Kristall, der um eine zum Strahl senkrechte Achse gedreht werden kann, so daß der Einfallswinkel variiert wird; um dieselbe Achse kann auch der Auffänger geschwenkt werden, der sich also in der Einfallsebene bewegt. Der Kristall kann außerdem in seiner Ebene gedreht sowie justiert werden, vgl. Fig. 10.

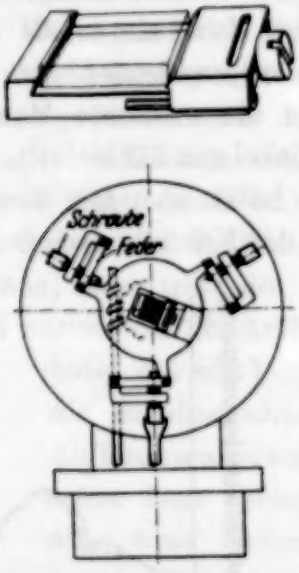


Fig. 10. Anbringung des Kristalls. Oben der schraubstockartige Kristallhalter, der (siehe unten) in eine Schlittenführung auf einer runden Platte eingesetzt wird. Die Platte ruht mit drei Fortsätzen auf drei Blattfedern, die durch Drehen der drei konisch zugespitzten Schrauben angehoben werden können; so kann der Kristall geneigt und gehoben werden. Das Ganze ist auf einen Teller montiert, der durch Schneckentrieb in seiner Ebene gedreht werden kann. Dadurch können auch die drei Schrauben mit dem Schraubenzieher (unten) in Eingriff gebracht und um die erforderliche Zahl von halben Umdrehungen gedreht werden.

flexionsvermögen kleiner wird, wenn die Einfallsrichtung (und damit auch die Richtung des gespiegelten Strahles) in eine solche verbotene Ebene

zu liegen kommt. Ein Verhalten der Spiegelung im erwarteten Sinne war sogar schon bei früheren Versuchen[1]) gefunden worden; es war die Änderung des Reflexionsvermögens untersucht worden, wenn der Kristall in seiner Ebene gedreht wurde; das Ergebnis einer solchen Messung sei hier noch einmal wiedergegeben (Fig. 8, l. c., S. 116).

Um diese Erscheinungen genauer zu untersuchen, mußte ein diesem Zweck angepaßter Apparat gebaut werden, der es insbesondere auch gestattete, den Einfallswinkel zu variieren. Da es uns wichtig schien, gerade auch bei kleinen Einfallswinkeln (flachem Einfall) zu arbeiten, mußte die Halterung der Kristalle so abgeändert werden, daß keine haltenden

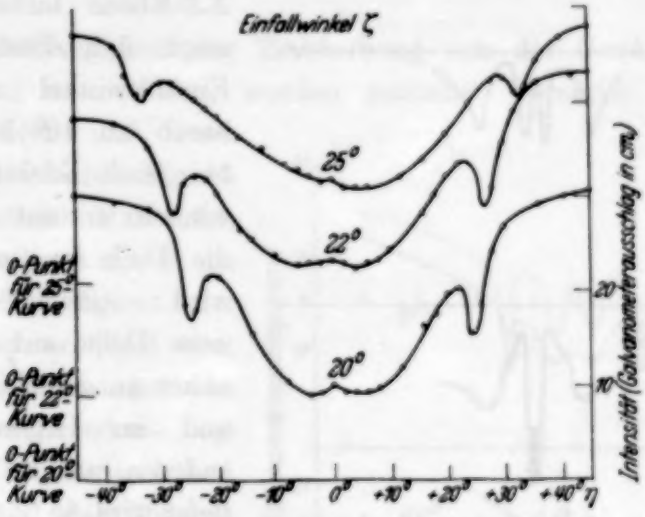


Fig. 11.

Teile über die Oberfläche hervorragten. Ferner mußte die Höhe und Neigung der Kristalloberfläche im Vakuum eingestellt werden können, da eine exakte Justierung erfahrungsgemäß nur mit den Molekularstrahlen selbst möglich ist. Die Konstruktion des Apparates und speziell des Kristallhalters ist aus den Fig. 9 und 10 ersichtlich.

Ergebnisse. Die Versuche wurden stets in folgender Weise ausgeführt: Nach Justierung des Kristalls wurde ein bestimmter Einfallswinkel eingestellt und der Auffänger in die Richtung des gespiegelten Strahles gebracht. Dann wurde der Kristall in seiner Ebene gedreht und die Reflexion in Abhängigkeit vom Drehwinkel η gemessen. Fig. 11 zeigt einige der so

[1]) U. z. M. Nr. 15; I. Estermann u. O. Stern, ZS. f. Phys. **61**, 95, 1930. Die dort diskutierte Möglichkeit, daß die Erscheinung dadurch verursacht wird, daß sehr nahe am gespiegelten Strahl liegende Spektren, die durch ein Gitter mit großer Gitterkonstante erzeugt werden, noch mit in den Auffänger gelangen, kann durch die jetzigen Messungen als ausgeschlossen gelten; außer vielleicht in einem Falle, siehe S. 440.

erhaltenen Kurven (Einfallswinkel $\zeta = 20$, 22 und 25^0). Diese Kurven zeigen die Delle an der erwarteten Stelle, nämlich gerade dort, wo der gespiegelte Strahl in die verbotene Ebene fällt. Um zu sehen, wie genau das gilt, haben wir für eine Reihe von Einfallswinkeln die Lage der Delle genau gemessen und daraus den Winkel berechnet, den eine Ebene, die durch die X-Achse und die Richtung des gespiegelten Strahles am Ort der Delle geht, mit der XZ-Ebene bildet. Tabelle 1 zeigt, daß dieser Winkel für Einfallswinkel von 25^0 bis herab zu 10^0 konstant ist[1]); bei noch kleineren Einfallswinkeln nimmt er zu, wobei die Delle breiter und flacher wird. Gleichzeitig tritt eine neue Delle auf (Fig. 12), die näher an der Nullstellung liegt und im Gegensatz zu der anderen um so schärfer und tiefer wird, je flacher der Strahl einfällt. Bei sehr flachem Einfall ist die Schärfe dieser Delle geradezu erstaunlich, z. B. bewirkt bei dem kleinsten untersuchten Einfallswinkel von 2^0 eine Drehung des Kristalls in seiner Ebene um 1^0 eine Änderung des Reflexionsvermögens um einen Faktor 6. Dabei bedingt hier die endliche Auflösung des Apparates sicher schon eine merkliche Verflachung der Kurve; speziell der Wert bei 0^0 dürfte in Wirklichkeit viel höher sein. Der Verdrehungs-

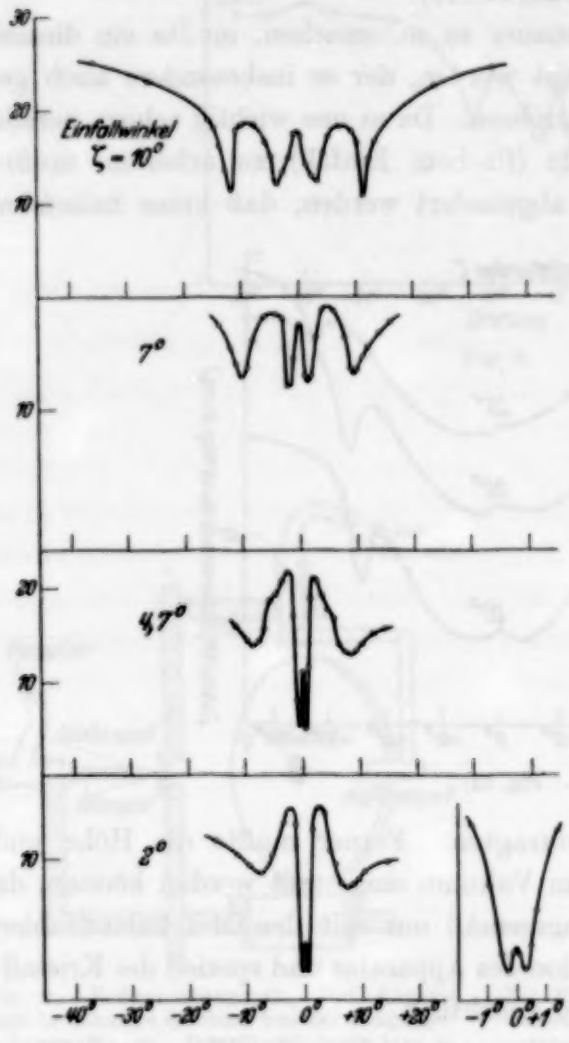


Fig. 12.

[1]) Das bedeutet in erster Näherung nichts anderes, als daß der Abstand η der Delle von der Nullstellung dem Einfallswinkel ζ proportional ist. Es sei übrigens bemerkt, daß der hier gefundene Ebenenwinkel von 49^0 mit dem bei der Beugung gefundenen — die genaue Messung ergibt 50^0 — nicht genau übereinstimmt.

winkel wächst bei dieser Delle nicht proportional dem Einfallswinkel; man kann ihr keine „verbotene Ebene" zuordnen.

Tabelle 1.

ζ	η	ψ	ζ	η	ψ
25°	32,5°	48,9°	14°	17°	49,0°
22	27,5	48,6	10	12	48,8
20	24,5	48,6	7	9,7	54
18	22	49,0	4,3	8	62

Um die Abhängigkeit der Erscheinung von der *Geschwindigkeit der Gasmoleküle* zu untersuchen, wurden zunächst Versuche gemacht, bei denen der Ofen auf etwa 600° abs. geheizt wurde. Fig. 13 zeigt das Ergebnis. Man sieht, daß die *Kurvenform* durch die größere Geschwindigkeit der Gasmoleküle so verändert wird, als ob der Einfallswinkel vergrößert wäre, während die *Lage der Dellen sich nur wenig ändert.*

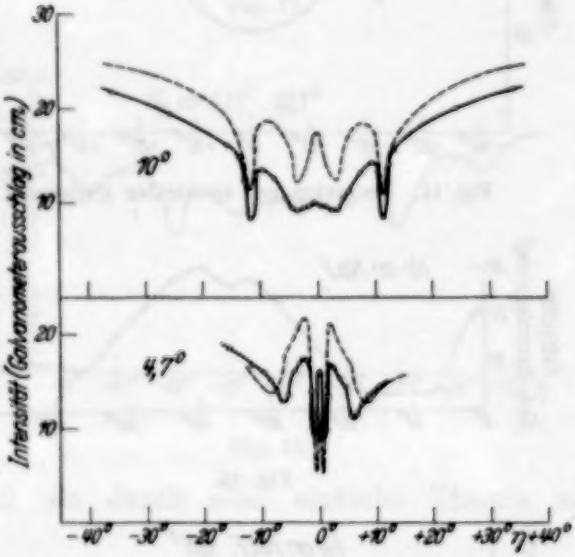


Fig. 13. Einfluß der Strahltemperatur.
Ausgezogene Kurve: Ofen bei ~ 600° abs.
Gestrichelte Kurve: Ofen bei Zimmertemperatur.

Ein Einfluß der *Kristalltemperatur* wurde nicht gefunden.

Schließlich wurden noch einige Versuche gemacht, bei denen der reflektierte Strahl durch Beugung an einem zweiten Kristall spektral zerlegt wurde. Diese Versuche wurden mit dem eingangs erwähnten Doppelkristallapparat gemacht, der zu diesem Zwecke etwas umgebaut wurde; der erste Kristall stand nunmehr dauernd in der spiegelnden Stellung (senkrecht zur Messingplatte), konnte aber in seiner Ebene gedreht werden. Der Einfallswinkel war allerdings damit festgelegt, zu 18,5°.

Fig. 14 zeigt zunächst noch einmal eine Kurve ohne spektrale Zerlegung, die mit diesem Apparat gemessen wurde; sie stimmt mit den früher gemessenen Kurven überein, bis auf das Fehlen der kleinen Erhebung in der

Nullstellung[1]). Fig. 14 zeigt dann einige Messungen, bei denen jeweils der zweite Kristall in einer bestimmten Stellung festgehalten war, also Moleküle einer bestimmten Geschwindigkeit ausgeblendet wurden. Wie man sieht, tritt nun auch die zweite Delle (näher an der Nullstellung) hervor, die ohne Monochromasierung bei diesem Einfallswinkel nicht zu bemerken ist. Man sieht auch den Grund dafür ein: Ihre Lage ist stark von der Geschwindigkeit abhängig, und zwar so, daß sie mit wachsender Geschwindigkeit (abnehmender Wellenlänge) von der Nullstellung fortrückt. Bei der anderen Delle ist die Abhängigkeit im selben Sinne, aber sehr viel kleiner.

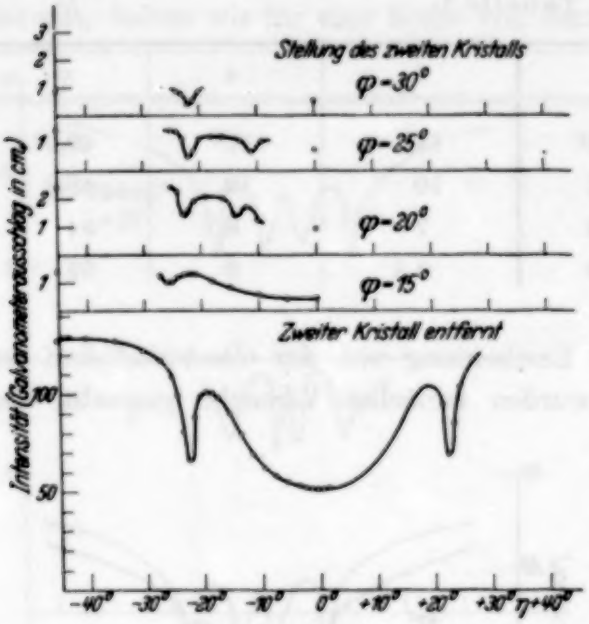


Fig. 14. Reflexion mit spektraler Zerlegung.

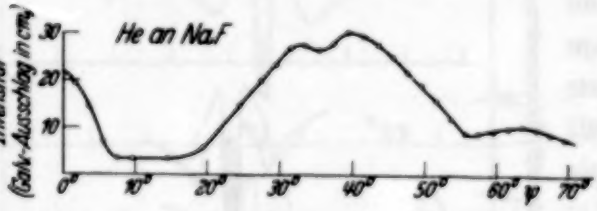


Fig. 15.

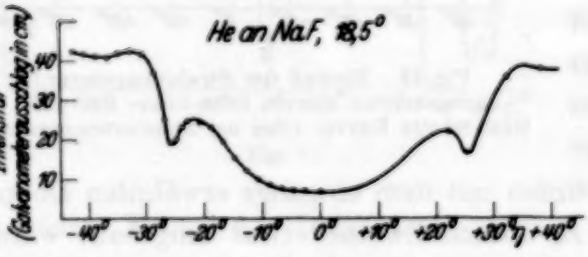


Fig. 16.

Versuche mit NaF *und mit* H_2. Nimmt man als Kristall NaF statt LiF, so erhält man ganz ähnliche *Beugungskurven*, die ebensolche Dellen aufweisen, nur etwas verschoben. Als Beispiel siehe Fig. 15; es ist bemerkenswert, daß der reflektierte Strahl sehr viel schwächer ist als bei LiF, während die Beugungsmaxima eher etwas stärker

[1]) Bei diesem Versuch war der Auffängerspalt verhältnismäßig breit und kurz ($0{,}4 \times 1\,mm^2$), während er bei den früheren Messungen viel länger und schmaler war ($0{,}2 \times 2\,mm^2$). Es ist daher möglich, daß bei den früheren Messungen der in der Anmerkung auf S. 437 besprochene Fall vorlag, daß in der Nullstellung noch Beugungsspektren, die von einem Kreuzgitter mit großer Gitterkonstante erzeugt werden und daher nahe am gespiegelten Strahl liegen, mit in den Auffänger gelangen; das soll noch näher untersucht werden.

sind. Bei Variation des Einfallswinkels bleiben die Dellen auch hier an ihrem Platz. Auch die *Reflexionskurven* an NaF zeigen ganz den gleichen Charakter, vgl. Fig. 16. NaF verdirbt viel rascher als LiF; wir haben daher nur wenig Versuche damit gemacht.

Um die Strahlmoleküle zu variieren, wurden auch einige Versuche mit H_2 gemacht. Fig. 17 zeigt die *Beugung* von H_2 an LiF; die Delle liegt bei demselben Winkel, also *bei derselben Wellenlänge* wie bei He.

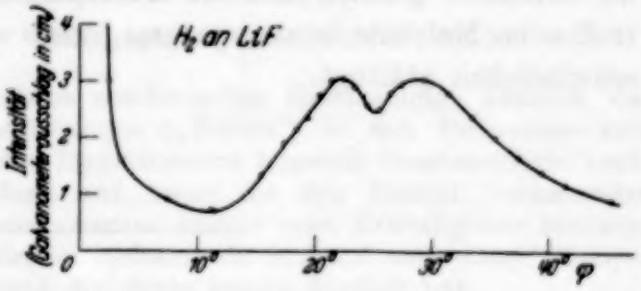


Fig. 17.

*Reflexions*versuche mit H_2 an LiF ergaben Kurven von gleichem Typus wie bei He, nur flauer und mit mehr Dellen, siehe z. B. Fig. 18. Ein Versuch mit H_2 an NaF ließ keine deutlichen Dellen erkennen.

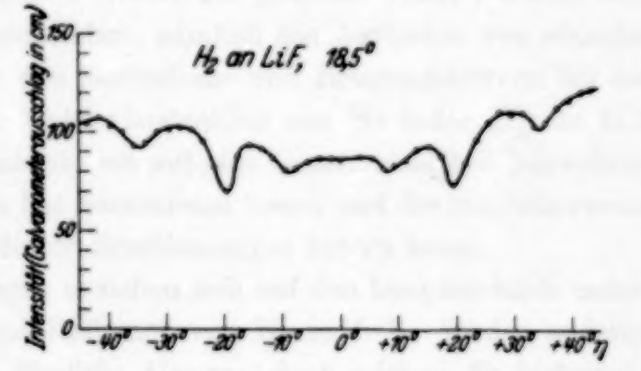


Fig. 18.

Eine befriedigende Deutung haben wir trotz langer Bemühungen nicht finden können, obwohl es sich um eine markante Erscheinung handelt, die offenbar einfachen Gesetzmäßigkeiten folgt, und von der man daher annehmen möchte, daß sie durch eine einfache Theorie zu deuten ist.

Eine grobmechanische Erklärung, Abblendung durch irgendwelche Hindernisse (Stufen auf dem Kristall, adsorbierte Fremdmoleküle oder dergleichen) ließ sich nicht durchführen. Ebenso versagte der Versuch einer rein wellenmäßigen Deutung mit Hilfe der Form der Gitterfurchen, wie man schon daraus sieht, daß die Erscheinung gerade bei flachstem Einfall besonders ausgeprägt ist, wo die Form der Gitterfurchen gar keinen Einfluß mehr haben sollte.

Es scheint uns sicher, daß zur Deutung der Erscheinung die Adsorption von Strahlmolekülen an der Kristalloberfläche herangezogen werden muß, ein Vorgang, bei dem sicher die Phase, wahrscheinlich auch die Energie geändert wird, so daß die betreffenden Moleküle für die spiegelnde Reflexion

bzw. Beugung ausfallen. Tatsächlich wissen wir ja, daß die spiegelnde Reflexion und Beugung am deutlichsten bei dem am schwächsten adsorbierbaren Helium auftritt, bei H_2 schon merklich schwächer ist und dann rapide abnimmt. Es ist wahrscheinlich, daß auch beim Helium ein gewisser Teil der Strahlmoleküle adsorbiert und diffus reemittiert wird; wenn wir die von uns beobachtete Erscheinung erklären wollen, so werden wir auf die Annahme geführt, daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit eines auftreffenden Moleküls in ausgeprägter Weise von seiner Richtung und Geschwindigkeit abhängt.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für Physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 25.)

Anomalien bei der Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. II.

Von **R. Frisch** in Hamburg.

Mit 1 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1933.)

Für die vor kurzem beschriebene merkwürdige Erscheinung, nämlich das Auftreten von scharfen Einsattelungen („Dellen") in den Reflexions- und Beugungskurven[1]), wird aus den Experimenten folgende Gesetzmäßigkeit entnommen: Eine Delle tritt dann auf, wenn die den Kristall verlassenden Moleküle bestimmte Impulskomponenten relativ zum Kristallgitter besitzen; und zwar kommt es bei passender Achsenwahl nur auf zwei dieser Komponenten an, während die dritte keinen Einfluß hat.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit des gleichen Titels[1]) wurde eine merkwürdige Erscheinung beschrieben, nämlich das Auftreten von scharfen Einsattelungen („Dellen") in den Reflexions- und Beugungskurven bei der Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen aus He (oder H_2) an LiF (oder NaF). Im folgenden möchte ich auf eine Gesetzmäßigkeit hinweisen, die sich aus diesen Versuchen hat herauslesen lassen und die möglicherweise den Schlüssel zur Deutung dieser Erscheinungen liefern kann.

Die folgenden Erörterungen beziehen sich auf den hauptsächlich untersuchten Fall der Beugung und Reflexion von He an LiF. In den anderen Fällen gelten wahrscheinlich ähnliche Gesetze, doch reichen die bisherigen Beobachtungen nicht aus, um das sicherzustellen.

LiF hat ein Gitter vom NaCl-Typus. Für uns ist vor allem die Anordnung der Ionen auf der Spaltfläche (Würfelfläche) wichtig; sie entspricht der der weißen und schwarzen Felder auf einem Schachbrett, so daß jede Ionengattung für sich ein Kreuzgitter bildet, dessen Achsen den *Diagonalen* der Würfelfläche entsprechen. Wir wählen diese zur X- und Y-Achse; die Z-Achse steht dann senkrecht zur Kristallfläche.

Dellen wurden immer nur bei ziemlich spitzem Winkel zwischen der Strahlrichtung und der einen Gitterachse beobachtet; wir wollen diese immer als X-Achse bezeichnen. Dann gilt folgende Gesetzmäßigkeit:

Eine Delle tritt dann auf, wenn die den Kristall verlassenden (gespiegelten oder gebeugten) Strahlmoleküle bestimmte Werte der Impulskomponenten p_y und p_z besitzen, während es auf p_x nicht ankommt.

[1]) U. z. M. Nr. 23; R. Frisch u. O. Stern, ZS. f. Phys. **84**, 430, 1933.

I. Dellen in der Beugungskurve. Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall: Einfallsrichtung fest und in der XZ-Ebene. Dann liegen die intensiven Beugungsspektren der Ordnung $(0, \pm 1)$ zu beiden Seiten des gespiegelten Strahls auf einem Kegel um die X-Achse (vgl. Teil I, Fig. 5). Wird ein Auffänger um die X-Achse gedreht, so daß er sich auf dem Kegel bewegt, so kann man die Intensitätsverteilung in den Beugungsspektren, d. h. die Intensität als Funktion des Drehwinkels ψ bestimmen. Diese „Beugungskurve" entspricht, wie zu erwarten, im wesentlichen der Maxwellverteilung im Strahl; aber sie zeigt eine ausgeprägte Delle, und zwar unabhängig vom Einfallswinkel immer bei $\psi = 50^0$; eine zweite, schwächere Delle ist bei $\psi = 35^0$ (vgl. Teil I, Fig. 6).

Wir wollen nun die zugehörigen Impulskomponenten berechnen. Die Wellenlänge eines gebeugten Strahles finden wir aus der Beugungsgleichung $\lambda = |d \cdot \cos\beta|$ (β = Winkel des gebeugten Strahls mit der Y-Achse). Als *Einheit des Impulses* wählen wir den Impuls, der einer Wellenlänge gleich der Gitterkonstante d des Oberflächengitters gleichnamiger Ionen entspricht, also den Impuls h/d. Dann gehört zu einer Wellenlänge λ der Impuls d/λ; der Impuls der Atome in einem gebeugten Strahl wird $p = 1/\cos\beta$. Die Komponente $p_y = p \cdot \cos\beta$ wird daher gleich 1, für alle gebeugten Strahlen und unabhängig vom Einfallswinkel. Die Komponente p_z finden wir gleich $p_y \cdot \operatorname{cotg}\psi = \operatorname{cotg}\psi$, also ebenfalls unabhängig vom Einfallswinkel. Nur die dritte Komponente p_x hängt außer von ψ auch vom Einfallswinkel α ab ($p_x = \operatorname{cotg}\alpha/\sin\psi$); daß die Delle unabhängig von α stets bei demselben ψ auftritt, entspricht unserer Behauptung, daß es nicht auf p_x ankommt, sondern nur auf p_y und p_z.

Es wurden dann auch Beugungskurven ausgemessen, wenn der Kristall in seiner Ebene verdreht war, also die Einfallsebene nicht mit der XZ-Ebene zusammenfiel. Die Beugungskurve wird dabei unsymmetrisch, die Dellen rücken auf der einen Seite nach größeren, auf der anderen Seite nach kleineren Werten von ψ (I., Fig. 7). Sodann wurden für jede beobachtete Delle die drei Impulskomponenten p_x, p_y und p_z der Moleküle im gebeugten Strahl berechnet. Die so gefundenen Werte sind (als schwarze Punkte) in das p_y-p_z-Diagramm Fig. 1 eingetragen; der Wert von p_x ist neben jeden Punkt dazugeschrieben.

Wie man sieht, ordnen sich die Punkte zu zwei Kurven. Daß es nicht auf p_x ankommt, wird bestens bestätigt; Punkte mit sehr verschiedenem p_x fügen sich glatt in eine Kurve.

II. Dellen bei der spiegelnden Reflexion. Dreht man den Kristall in seiner Ebene, so zeigt die „Reflexionskurve" (Intensität des gespiegelten

Strahls als Funktion des Drehwinkels) ebenfalls ausgeprägte „Dellen" (vgl. Teil I, Fig. 11 und 12). Wegen der Maxwellverteilung kann man nicht von einem bestimmten Impuls der reflektierten Atome sprechen (bei der Reflexion findet ja nicht, wie bei der Beugung, eine spektrale Zerlegung statt); dadurch wird die Prüfung unserer Gesetzmäßigkeit erschwert. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, können wir die Messungen mit Strahlen einheitlicher Geschwindigkeit heranziehen (vgl. Teil I). Bei diesen Messungen wurden die Strahlen nach der Reflexion durch Beugung an einem zweiten Kristall „monochromasiert". Aus der Lage der so gefundenen Reflexionsdellen in Verbindung mit der aus dem Beugungswinkel berechneten Wellenlänge wurden wiederum, wie oben, die Impulskomponenten berechnet und in das Diagramm Fig. 1 eingetragen (als leere Kreise). Wie man sieht, liegen sie offenbar auf denselben Kurven, wie die aus den Beugungsdellen ermittelten Punkte.

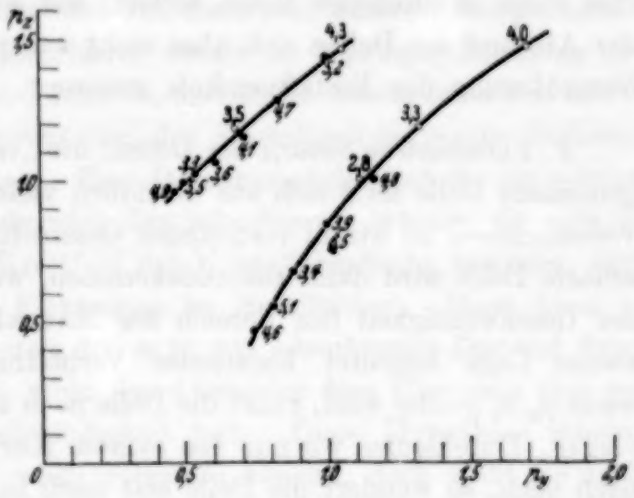


Fig. 1.

Damit ist gezeigt, daß tatsächlich die Beugungsdellen und die Reflexionsdellen derselben Gesetzmäßigkeit folgen. Gleichzeitig können wir aber jetzt begründen, warum wir immer die Impulskomponenten der den Kristall *verlassenden* Moleküle berechnet haben. Würden wir nämlich statt dessen die der *auftreffenden* Moleküle nehmen, so würde das bei der Spiegelung keinen Unterschied machen (abgesehen vom Vorzeichen), wohl aber bei der Beugung, so daß die Einheitlichkeit verlorenginge.

Im folgenden möchte ich zeigen, wie sich einige charakteristische Züge der *Reflexionsdellen* aus unserer Gesetzmäßigkeit bei Berücksichtigung der Maxwellverteilung einfach erklären lassen.

1. Temperatureinfluß. Heizt man den Ofenspalt von T_1 auf T_2, so vergrößert man dadurch alle im Strahl vertretenen Geschwindigkeiten um den Faktor $\sqrt{T_2/T_1}$. Die Form der Reflexionskurve wird dabei verändert (vgl. Teil I, Fig. 13). Dieselbe Veränderung sollten wir erwarten, wenn wir, anstatt den Ofenspalt zu heizen, den Einfallswinkel ζ (genau genommen sin ζ) um denselben Faktor vergrößern, und ebenso alle Werte von η (genau genom-

men $\sin\eta\cos\zeta$) vergrößern, d. h. den Abszissenmaßstab in diesem Verhältnis verkürzen. Denn dadurch werden die Impulskomponenten $p_y = p\sin\eta\cos\zeta$ und $p_z = p\sin\zeta$ in derselben Weise geändert wie durch die Heizung des Strahles, und auf p_x kommt es ja nicht an. Tatsächlich wurde in Teil I darauf hingewiesen, daß durch Heizung des Strahles die Reflexionskurve ihre Form in ähnlicher Weise ändert, wie wenn der Einfall steiler wird, der Abstand der Dellen sich aber nicht wesentlich ändert, während er bei Vergrößerung des Einfallswinkels zunimmt.

2. *Verschiedene Schärfe der Dellen; die „verbotene Ebene".* Die wirklich gemessene Delle setzt sich aus unendlich vielen Dellen zusammen, die den verschiedenen im Strahl vertretenen Geschwindigkeiten entsprechen. Eine scharfe Delle wird dann zustandekommen, wenn die Lage nur wenig von der Geschwindigkeit (im Bereich der Maxwellverteilung) abhängt. Konstante Lage bedeutet konstantes Verhältnis der Impulskomponenten; wenn p_y/p_z größer wird, rückt die Delle nach außen (nach größeren Werten von η). Durchlaufen wir nun den rechten Kurvenzweig in Fig. 1 von unten nach oben, so wandert die Delle erst nach innen, bleibt dann stehen und bewegt sich wieder nach außen. Aus der Überlagerung all dieser Dellen ergibt sich also eine außen verlaufende, innen scharf begrenzte „Bande", deren Kante immer demselben Wert von p_y und p_z entspricht, nämlich dem Berührungspunkt der durch den Ursprung an die Kurve gelegten Tangente. Das ist die Erklärung für die Tatsache (Teil I), daß die Delle dann auftritt, wenn der Strahl in eine Ebene zu liegen kommt, die durch die X-Achse geht und mit der XZ-Ebene einen Winkel von 49^0 einschließt. In dieser Ebene muß nämlich jeder Strahl liegen, in dem die Moleküle Impulskomponenten p_y und p_z entsprechend dem oben genannten Berührungspunkt haben, da seine Verbindung mit dem Ursprung einen Winkel von 49^0 mit der p_z-Achse bildet. Die nahe Übereinstimmung dieses Winkels mit dem bei der *Beugung* auftretenden Winkel von 50^0, dem Winkel zwischen der p_z-Achse und der Verbindungslinie des Ursprungs mit dem Punkt $p_y = 1$ des rechten Kurvenzweiges, ist im Grunde genommen ein Zufall.

Geht man zu immer kleineren Einfallswinkeln, so entspricht schließlich dem p_z des Berührungspunktes ein so großer Wert des Gesamtimpulses, daß nur noch wenig so rasche Moleküle vorkommen. Die Delle liegt dann bei größerem η, als der verbotenen Ebene entsprechen würde, und wird unscharf, genau wie es nach dem Verlauf der Impulskurve zu erwarten ist.

In ähnlicher Weise kann man auch das Verhalten der anderen Delle (linker Kurvenzweig) diskutieren.

Schluß. Es liegt also offenbar folgender Sachverhalt vor: Wenn die an einer LiF-Spaltfläche spiegelnd reflektierten oder gebeugten He-Atome die Kristallfläche so verlassen, daß ihre Impulskomponenten, bezogen auf das Oberflächengitter, bestimmte „verbotene" Werte haben, so wird ein Teil von ihnen zurückgehalten (oder abgelenkt). Es liegt nahe, anzunehmen (Teil I), daß diese Atome adsorbiert und nach sehr kurzer Adsorptionszeit (He wird ja nur schwach adsorbiert) wieder in beliebiger Richtung reemittiert werden. Es wäre also dann so, daß solche Atome besonders leicht adsorbiert werden, *die im Begriffe sind, den Kristall mit bestimmter Richtung und Geschwindigkeit zu verlassen.* Eine Deutungsmöglichkeit für ein solches Verhalten wäre vielleicht folgende: Die adsorbierten Atome, die sich in dem zweifach periodischen Kraftfeld der Kristalloberfläche bewegen, sind gequantelt (ähnlich wie die Elektronen im Metallgitter). Dann kann es sein, daß der Übergang aus dem freien in den adsorbierten Zustand dann besonders wahrscheinlich ist, wenn das Atom vor dem Übergang eine geeignete Richtung und Geschwindigkeit hat. Diese Hypothese scheint einige Züge des Phänomens wiedergeben zu können; doch stößt sie auch auf allerlei Schwierigkeiten und hat sich bisher nicht richtig durchführen lassen.

Weitere Messungen zwecks genauer Prüfung der obigen Gesetzmäßigkeit und Festlegung der verbotenen Impulswerte über einen größeren Bereich und für andere Kristalle und Gase sind in Vorbereitung. Auch soll versucht werden, Quantitatives über die wahre Breite und Tiefe der Dellen zu ermitteln.

Zusatz bei der Korrektur. Nach neuen Messungen, bei denen der einfallende Strahl bewegt wurde, tritt eine Delle in der Beugungskurve auch dann auf, wenn nicht der gebeugte, sondern der auftreffende Strahl verbotene Impulskomponenten erhält. Damit fällt die Auszeichnung der den Kristall verlassenden Moleküle vor den auftreffenden fort. Das wesentliche Ergebnis der vorstehenden Arbeit, nämlich daß es auf die Impulskomponenten ankommt, und zwar nur auf zwei von ihnen, bleibt unberührt.

Weitere Beiträge zur theoretischen Optik des Wasserstoffmoleküls.

Von **Bernhard Mrowka** in Königsberg i. Pr.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1933.)

Auf Grund einer Berechnung der Polarisierbarkeiten des H_2-Moleküls für verschiedene Kernabstände wird der Einfluß der Kernverschmierung (Nullpunktsbewegung) auf die mittlere Polarisierbarkeit und den Depolarisationsgrad berechnet. Ferner werden die Intensitäten aller Ramanlinien bei H_2 angegeben. Daraufhin läßt sich der Depolarisationsgrad unter Berücksichtigung des Ramaneffektes berechnen. Er ergibt sich um etwa 16% größer als unter Annahme von festgehaltenen Kernen. Zum Schluß werden die optischen Polarisierbarkeiten sowie der Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben.

In einer früheren Arbeit des Verfassers[1]) wurde die Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls, d. h. das vom elektrischen Felde 1 induzierte elektrische Moment, wellenmechanisch berechnet. Das äußere Feld wurde als Störung des bekannten Heitler-Londonschen Wasserstoffmolekülmodells aufgefaßt und die Störungsrechnung bis zur ersten Näherung durchgeführt. In das Resultat geht außer universellen Konstanten zunächst noch der Kernabstand beider Atome ein.

Dieser ist seinerseits auch wieder nur von universellen Konstanten abhängig und ist aus der Forderung minimaler potentieller Energie bereits von Heitler-London[2]) und Sugiura[3]), am genauesten wohl aber von Hylleraas[4]) ermittelt worden. Wir haben daher den von Hylleraas angegebenen Wert $R_0 = 1{,}35\,a_0$ (a_0 = erster Bohrscher Wasserstoffradius) unserer Berechnung der Polarisierbarkeit zugrundegelegt.

Im Anschluß an diese Ausführungen taucht erstens die Frage auf, ob unser Resultat wesentlich von dem numerischen Wert des Kernabstandes R_0 abhängt. Es könnte nämlich R_0 trotz aller Sorgfalt doch noch nicht genügend genau berechnet sein, denn spektroskopisch ist $R_0 = 1{,}42\,a_0$ gefunden worden. Außer dem Näherungscharakter der Berechnung ist als Grund für diese Abweichung wohl noch anzugeben, daß hierbei die zeitliche Konstanz des Kernabstandes vorausgesetzt wurde. Das entspricht aber nicht der Wirklichkeit, denn selbst in den stationären Zuständen des Moleküls ist die Lage der beiden Atomkerne, also auch der

[1]) B. Mrowka, ZS. f. Phys. **76**, 300, 1932.
[2]) W. Heitler u. F. London, ebenda **44**, 455, 1927.
[3]) Y. Sugiura, ebenda **45**, 484, 1927.
[4]) E. A. Hylleraas, ebenda **71**, 739, 1931.

Kernabstand R, nicht wohldefiniert und konstant gleich R_0, sondern wegen der wellenmechanischen Unbestimmtheit der Kernkoordinaten kommen alle möglichen R gemäß der $\psi\,\tilde{\psi}$-Statistik vor.

So schien es zweitens von Interesse, die mittlere Polarisierbarkeit, die optische Anisotropie und den Depolarisationsgrad der molekularen Lichtzerstreuung — lauter Größen, die nach unseren früheren Berechnungen vom Kernabstand R abhingen — nunmehr unter Berücksichtigung der „Kernverschmierung", wie wir im Verlauf dieser Arbeit kurz sagen wollen, neu zu berechnen. Hierzu wird man die Polarisierbarkeit als Funktion des Kernabstandes R in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes R_0 als Taylorreihe darstellen, also $(\partial\gamma/\partial R)_{R=R_0}$ und $(\partial^2\gamma/\partial R^2)_{R=R_0}$ berechnen.

Aus der Kenntnis von $\partial\gamma/\partial R$ ergibt sich noch die Möglichkeit, die Intensitäten aller Ramanlinien zu berechnen, worauf im § 3 eingegangen wird. Anschließend daran läßt sich auch der Depolarisationsgrad unter Berücksichtigung des Ramaneffektes theoretisch angeben.

Im Schlußkapitel werden wir die Dispersionsformel für H_2 theoretisch berechnen und dabei zeigen, daß unsere bisherigen Rechnungen, welche wir einfachheitshalber immer nur mit den statischen Polarisierbarkeiten durchführten, nur unwesentlich andere Resultate ergeben würden, wenn wir statt dessen mit den optischen Polarisierbarkeiten rechneten, wie es eigentlich geschehen müßte.

Besonders zu betonen ist ferner noch, daß wir, wie bereits früher, alle Daten rein theoretisch im Rahmen der Wellenmechanik, d. h. nur aus den universellen Konstanten e, m, h, c ohne Zuhilfenahme anderer empirischer Größen, berechnen wollen.

§ 1. Berechnung der Polarisierbarkeit unter Berücksichtigung der „Kernverschmierung". Eine direkte Berechnung von $\partial\gamma/\partial R$ und $\partial^2\gamma/\partial R^2$ aus dem in der früheren Arbeit erhaltenen allgemeinen Ausdruck für die Polarisierbarkeit durch Differentiation ist wegen der Kompliziertheit der Formel ziemlich umständlich und wenig empfehlenswert, zumal das Resultat doch immer nur eine erste Näherung darstellt. Wir haben daher den einfacheren Weg gewählt und die Polarisierbarkeit für verschiedene Kernabstände einzeln ausgerechnet. Es ergab sich für die Polarisierbarkeiten $\gamma_x = \gamma_y$ senkrecht und γ_z parallel zur Kernverbindungslinie:

Tabelle 1.

R/a_0	1,00	1,30	1,35	1,40	1,50	2,00
$\gamma_x = \gamma_y$	7,82	8,60	8,49	8,84	8,99	$9{,}89 \cdot 10^{-25}$ cm^3
γ_z	6,44	6,19	6,14	6,21	5,99	$5{,}33 \cdot 10^{-25}$ cm^3

Diese Werte wurden dann durch eine Potenzreihe derart approximiert, daß die Reihe für $R/a_0 = 1{,}00$, 1,50 und 2,00 genau mit den berechneten Zahlen übereinstimmte. Man sieht aus dem Diagramm (Fig. 1), daß diese Kurven auch die übrigen der berechneten Werte genügend annähern und die Polarisierbarkeiten in der Nähe von R_0 ziemlich glatt verlaufen. Die geringen Schwankungen sind durch die umfangreichen numerischen Rechnungen bedingt und geben gleichzeitig einen ungefähren Anhaltspunkt für die Genauigkeit der ganzen Berechnung.

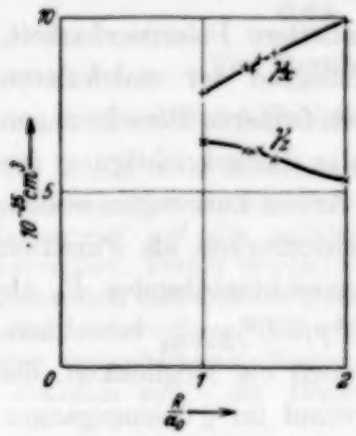


Fig. 1.

Die Polarisierbarkeiten γ_x und γ_z werden dann im Bereich von $R/a_0 = 1{,}00$ bis 2,00 dargestellt durch:

$$\gamma_x = \gamma_y = \left\{4{,}67 + 3{,}69\,\frac{R}{a_0} - 0{,}54\,\frac{R^2}{a_0^2}\right\} \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3,$$

$$\gamma_z = \left\{2{,}37 + 9{,}12\,\frac{R}{a_0} - 6{,}63\,\frac{R^2}{a_0^2} + 1{,}38\,\frac{R^3}{a_0^3}\right\} \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3.$$

Hieraus folgt durch Differentiation:

$$\left(\frac{\partial \gamma_x}{\partial R}\right)_{R=1{,}35\,a_0} = 2{,}23 \cdot \frac{10^{-25}}{a_0}, \quad \left(\frac{\partial^2 \gamma_x}{\partial R^2}\right)_{R=1{,}35\,a_0} = -1{,}08 \cdot \frac{10^{-25}}{a_0^2},$$

$$\left(\frac{\partial \gamma_z}{\partial R}\right)_{R=1{,}35\,a_0} = -1{,}25 \cdot \frac{10^{-25}}{a_0}, \quad \left(\frac{\partial^2 \gamma_z}{\partial R^2}\right)_{R=1{,}35\,a_0} = -2{,}08 \cdot \frac{10^{-25}}{a_0^2}.$$

Die Polarisierbarkeit senkrecht zur Kernverbindungslinie nimmt also mit wachsendem R zu, parallel dazu dagegen ab. Erst bei größeren Kernabständen wird sie wieder größer und geht für $R \to \infty$ in die Polarisierbarkeit zweier Wasserstoffatome $\gamma_x = \gamma_y = \gamma_z = 10{,}46 \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3$ über.

Bedeutet $q = \dfrac{R - R_0}{a_0}$ die Elongation der Kerne aus der Ruhelage, also die Schwingungsamplitude, so wird die Polarisierbarkeit als Taylorreihe gegeben durch:

$$\gamma_x = \gamma_y = \left\{8{,}49 + 2{,}23\,q - 1{,}08\,\frac{q^2}{2}\right\} \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3,$$

$$\gamma_z = \left\{6.14 - 1{,}25\,q - 2{,}08\,\frac{q^2}{2}\right\} \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3.$$

Wegen der „Kernverschmierung" gibt es nun für q und damit also auch für die Polarisierbarkeiten alle möglichen Werte, so daß man nur einen

wellenmechanischen Mittelwert der Polarisierbarkeiten beobachten kann, der jetzt berechnet werden soll.

Die Mittelwertbildung erstreckt sich nur auf die Amplituden q. Wir können die Kerne mit guter Näherung als harmonisch gebunden betrachten und die Resultate der wellenmechanischen Theorie des Oszillators[1]) benutzen. Für Oszillatoren in stationären Zuständen ist

$$\bar{q}_{nn} = \int q\,\psi_n\,\bar{\psi}_n\,dq = 0, \quad \overline{q^2_{nn}} = \int q^2\,\psi_n\,\psi_n\,dq = \frac{(2n+1)\,h}{4\pi m\omega_0 a_0^2}.$$

Bei strahlenden Oszillatoren ist zwar

$$\int q\,\psi_n\,\psi_{n-1}\,dq \neq 0,$$

dann ist aber noch ein Zeitfaktor $e^{i\omega_0 t}$ vorhanden, so daß die zeitliche Mittelung $\bar{q}_{n,\,n-1} = 0$ ergibt ($\int q^2\,\psi_n\,\psi_{n-1}\,dq$ ist gleich 0).

Außerdem ist dann noch über alle Energiestufen zu mitteln, bei Annahme einer Maxwell-Boltzmannschen Verteilung also

$$\overline{\overline{q^2}} = \frac{h}{4\pi m\omega_0 a_0^2}\cdot\frac{\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\,e^{-\frac{h\nu_0}{kT}\left(n+\frac{1}{2}\right)}}{\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\frac{h\nu_0}{kT}\left(n+\frac{1}{2}\right)}} = \frac{h}{4\pi m\omega_0 a_0^2}\cdot\left\{\frac{2}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}}-1}+1\right\}.$$

Setzt man für h, m, k, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ die Zahlenwerte ein [ν_0 nach Hylleraas[2]) $= 1{,}27\cdot 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$], so ist:

$$\overline{\overline{q^2}} = 1{,}405\cdot 10^{-2}\left\{\frac{2}{e^{\frac{6050^0}{T}}-1}+1\right\}.$$

Für die wegen der Kernverschmierung gemittelten Polarisierbarkeiten erhalten wir damit:

$$\bar{\gamma}_x = \bar{\gamma}_y = 8{,}49 - 0{,}758\cdot 10^{-2}\left\{\frac{2}{e^{\frac{6050^0}{T}}-1}+1\right\},$$

$$\gamma_z = 6{,}14 - 1{,}46\cdot 10^{-2}\left\{\frac{2}{e^{\frac{6050^0}{T}}-1}+1\right\}$$

in $10^{-25}\,\mathrm{cm}^3$.

[1]) Z. B. bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmech. Ergänzungsband, Braunschweig 1929. (Die Formel für q^2_{nn} ergibt sich am einfachsten aus denen für $q_{n,\,m}$ durch Matrizenmultiplikation.)

[2]) A. a. O.

Wie sich aus der Ableitung dieser Ausdrücke ergibt, bedeutet der erste Summand in der Klammer den Einfluß der Kernverschmierung in den angeregten Zuständen. Der zweite Summand rührt von der Nullpunktsbewegung her und entspricht der stationären Grundschwingung. Man sieht ferner, daß in dem Gebiet niedriger Temperaturen bis zu 1000° abs. die Kernverschmierung in den angeregten Zuständen im Verhältnis zur Nullpunktsbewegung nichts ausmacht. In diesem der Messung allein zugänglichen Temperaturbereich bleibt also die Polarisierbarkeit bezüglich der Temperatur konstant, allerdings fällt sie etwas niedriger aus als ohne Berücksichtigung der Nullpunktsbewegung. Es ist dann:

$$\gamma_x = \gamma_y = 8{,}48 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3,$$
$$\gamma_z = 6{,}13 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3.$$

Die mittlere Polarisierbarkeit $\gamma = \dfrac{\gamma_x + \gamma_y + \gamma_z}{3}$ ergibt sich somit zu

$$\bar{\gamma} = \tfrac{1}{3}(\bar{\gamma}_x + \bar{\gamma}_y + \bar{\gamma}_z) = 7{,}70 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3,$$

und die optische Anisotropie zu:

$$\bar{\gamma}_x - \bar{\gamma}_z = 2{,}36 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3.$$

Diese Werte sind an Stelle der in der früheren Arbeit berechneten (8,49, 6,14, 7,71 und 2,35) zu setzen. Die Korrektionen gegenüber der früheren Berechnung mit festgehaltenen Kernen sind allerdings ganz gering und liegen noch unter 1%, also bestimmt innerhalb der Unsicherheit, die durch den Näherungscharakter der ganzen Rechnung bedingt ist.

Zusammenfassend ist also zu bemerken, daß die Kernverschmierung, insbesondere die Nullpunktsbewegung die mittlere Polarisierbarkeit bei H_2 praktisch fast ungeändert lassen. Gleiches gilt für die optische Anisotropie. Trotzdem müssen wir die Frage stellen, ob das auch mit dem Depolarisationsgrad der Fall ist.

§ 2. Berechnung des Depolarisationsgrades unter Berücksichtigung der Kernverschmierung. Fällt unpolarisiertes Licht in der x-Richtung auf ein Gas, so beobachtet man in einer dazu senkrechten y-Richtung gestreutes Licht. Mittels eines Nicols kann man dieses in zwei Komponenten zerlegen: in eine, die in der x-Richtung schwingt, und in eine dazu senkrechte, deren Schwingung in der z-Richtung erfolgt.

Für die betreffenden Intensitäten J_x und J_z gilt[1]) bis auf einen konstanten Faktor nach der klassischen Theorie:

$$J_x = \frac{2}{15}(\gamma_x - \gamma_z)^2,$$

$$J_z = \frac{1}{45}\left\{5\left(\frac{2\gamma_x + \gamma_z}{3}\right)^2 + 7(\gamma_x - \gamma_z)^2\right\}.$$

Das Verhältnis dieser beiden Intensitäten bezeichnet man als Depolarisationsgrad.

Um die Einwirkung der Kernverschmierung auf den Depolarisationsgrad zu untersuchen, stellen wir die Intensitäten J_x und J_z, die ja über die Polarisierbarkeiten vom Kernabstand abhängig sind, analog zum vorigen Paragraphen als Taylorreihe dar und berechnen den Mittelwert, den man beobachtet. Also

$$J_x = J_{x_0} + \left(\frac{\partial J_x}{\partial R}\right)_{R=R_0} \cdot q \cdot a_0 + \left(\frac{\partial^2 J_x}{\partial R^2}\right)_{R=R_0} \cdot \frac{q^2 a_0^2}{2}$$

und entsprechend für J_z.

Die Ableitungen $\partial J/\partial R$ und $\partial^2 J/\partial R^2$ ergeben sich durch Differentiation der obigen Formeln. Setzt man dann die numerischen Werte aus § 1 für γ, $\partial\gamma/\partial R$ und $\partial^2\gamma/\partial R^2$ ein, so folgt:

$$45\, J_x = 33{,}1 + 87\, q^2,$$
$$45\, J_z = 2709 - 342\, q^2.$$

Nach § 1 ist der Mittelwert $\overline{q^2}$ in dem Temperaturbereich von 0 bis 1000^0 abs. von der Temperatur unabhängig, nämlich:

$$\overline{q^2} = 1{,}405 \cdot 10^{-2}.$$

Für den Depolarisationsgrad folgt hieraus

$$\Delta = \frac{J_x}{J_z} = \Delta_0\left\{1 + \frac{3{,}8}{100}\right\},$$

wobei Δ_0 den Depolarisationsgrad ohne Berücksichtigung der Kernverschmierung bezeichnet und den Wert $\Delta_0 = 1{,}15\%$ hat[2]).

Die Kernverschmierung, und zwar im wesentlichen die Nullpunktsbewegung, ändert also den Depolarisationsgrad um etwa 4% seines Wertes, und man müßte daher $\Delta = 1{,}19\% \sim 1{,}2\%$ beobachten.

---

[1]) Z. B. Artikel von R. Gans, Lichtzerstreuung in Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys, Bd. 19, S. 385.

[2]) Nach unserer früheren Berechnung (a. a. O.).

Auf die Tatsache, daß man in Wirklichkeit etwa das Doppelte gemessen hat, ist in der früheren Arbeit[1]) schon hingewiesen worden. Wir verweisen auf die dort gegebene Diskussion.

Eine noch korrektere Berechnung ergibt sich durch die Berücksichtigung des Ramaneffektes.

§ 3. Die Intensitäten aller Ramanlinien und der Einfluß des Ramaneffektes auf den Depolarisationsgrad. Das Wesen des Ramaneffektes besteht darin, daß nicht nur Licht mit der einfallenden Frequenz ν, sondern auch solches mit veränderten Frequenzen gestreut wird, und er ist sowohl nach klassischen Methoden[2]) als auch wellenmechanisch[3]) theoretisch untersucht worden. Beide Behandlungsweisen kommen zum gleichen Ergebnis, solange es sich um Moleküle mit großen Trägheitsmomenten handelt. Dagegen gibt bei Molekülen mit kleinem Trägheitsmoment, wie etwa bei H_2, die klassische Theorie die Tatsachen nicht richtig wieder, weil die Richtungsquantelung und das Auftreten von Ortho- und Paramolekülen klassisch unverständlich ist. Wir wenden deshalb von vornherein die quantenmechanisch abgeleiteten Formeln von Manneback[4]) an. Zuvor wiederholen wir noch ganz kurz den Tatbestand, wie er bei H_2 vorliegt.

Jede Ramanlinie entspricht einer ganz bestimmten Änderung der Oszillations- und Rotationsquantenzahl des Moleküls. Bezeichnet man die Oszillationsquantenzahl mit n, die Rotationsquantenzahl mit j, so entstehen Ramanlinien bei folgenden Quantensprüngen:

1. n und j bleiben ungeändert ($n \to n$, $j \to j$). Diesen Übergängen kommt die Frequenz ν des eingestrahlten Lichtes zu (Rayleighlinie).

2. n bleibt ungeändert, j wächst um 2 ($n \to n$, $j \to j + 2$). Die entsprechenden Frequenzen sind $\nu - \frac{h}{8\pi^2 J}(4j + 6)$ (J = Trägheitsmoment). Diese Linien bilden den sogenannten RR-Zweig.

3. n bleibt ungeändert, j nimmt um 2 ab ($n \to n$, $j \to j - 2$). Die Frequenzen sind $\nu + \frac{h}{8\pi^2 J}(4j - 2)$. Die Linien bilden den PP-Zweig. Die beiden Zweige (2. und 3.) nennt man Rotationsfeinstruktur der Rayleighlinie (1.).

4. n ändert sich um ± 1, j bleibt ungeändert. Diese Linien nennt man Ramanschwingungslinien. Bei Wasserstoff ist nur beobachtbar: ($n = 0 \to 1$,

[1]) A. a. O.

[2]) Z. B. bei G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931, S. 71; S. Bhagavantam, Ind. Journ. of Phys. **6**, 319, 331, 1931.

[3]) C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930; **65**, 547, 1930.

[4]) A. a. O.

$j \to j$). Ferner fallen dort die Linien mit verschiedenen j nicht mehr zusammen, sondern haben lauter dicht benachbarte Frequenzen. Sie bilden den QQ-Zweig der Ramanschwingungslinie.

5. ($n = 0 \to 1$, $j \to j + 2$). RR-Zweig der Ramanschwingungslinie.

6. ($n = 0 \to 1$, $j \to j - 2$). PP-Zweig der Ramanschwingungslinie.

Diese beiden Zweige bilden die Rotationsfeinstruktur der Ramanschwingungslinie.

Die weiteren Einzelheiten bezüglich der Frequenzen interessieren uns im Rahmen des Themas nicht, es bleibt nur zu bemerken, daß die Frequenzen von Rasetti[1]) und später von Bhagavantam[2]) in bester Übereinstimmung mit der Theorie gemessen sind.

Für die Intensitäten der einzelnen Linien hat Manneback allgemeine Formeln angegeben, die trotz einer späteren Berichtigung[3]) immer noch einen Druckfehler enthalten, worauf kürzlich Placzek und Teller[4]) hinwiesen. Durch nochmalige Berechnung der Quadrate der Momente auf Grund von Mannebacks Formeln (35) bis (41) und Mittelung über die dort vorkommenden Quantenzahlen m lassen sich Mannebacks Formeln tatsächlich mit den von Placzek und Teller anders berechneten identifizieren. Wir schreiben die nunmehr endgültig berichtigten Intensitätsformeln noch ganz kurz hin:

Fällt linear polarisiertes Licht in der x-Richtung ein, und beobachtet man in der dazu senkrechten Richtung y die Intensitäten der Schwingungen parallel zur x- und z-Richtung, so gilt für die Intensitäten I_x und I_z der Ramanrotationslinien bis auf einen konstanten Faktor:

$$I_x^{RR} = (\gamma_x - \gamma_z)^2 \cdot \frac{1}{10} \frac{(j+1)(j+2)}{(2j+3)(2j+1)} \quad \text{für} \quad n \to n,\ j \to j+2,$$

$$I_x^{QQ} = (\gamma_x - \gamma_z)^2 \cdot \frac{1}{15} \frac{j(j+1)}{(2j-1)(2j+3)} \quad \text{für} \quad n \to n,\ j \to j,$$

$$I_x^{PP} = (\gamma_x - \gamma_z)^2 \cdot \frac{1}{10} \frac{j(j-1)}{(2j-1)(2j+1)} \quad \text{für} \quad n \to n,\ j \to j-2,$$

$$I_z^{RR} = \frac{4}{3} I_x^{RR} \quad \text{für} \quad n \to n,\ j \to j+2,$$

$$I_z^{QQ} = \left(\frac{2\gamma_x + \gamma_z}{3}\right)^2 + \frac{4}{3} I_x^{QQ} \quad \text{für} \quad n \to n,\ j \to j,$$

$$I_z^{PP} = \frac{4}{3} I_x^{PP} \quad \text{für} \quad n \to n,\ j \to j-2.$$

[1]) F. Rasetti, Phys. Rev. (2) **34**, 367, 1929.
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.
[4]) G. Placzek u. E. Teller, ZS. f. Phys. **81**, 209, 1933.

Hierin bedeuten γ_x, γ_z die Polarisierbarkeiten senkrecht und parallel zur Kernverbindungslinie.

Für die Ramanschwingungslinien mit ihrer Feinstruktur ist in diesen Formeln zu setzen:

$$\left(\frac{\partial \gamma_x}{\partial R}\right)_{R=R_0} \cdot R_0 \sqrt{\frac{h n}{8 \pi^2 J \nu_0}} \quad \text{statt} \quad \gamma_x$$

und analog für γ_z. (R_0 = Gleichgewichtsabstand der Kerne, J = Trägheitsmoment senkrecht zur Kernverbindungslinie, ν_0 = Eigenfrequenz der Kernschwingung.) Als theoretisch berechnete Werte haben wir wie früher $R_0 = 1{,}35\, a_0$ angenommen, ferner daraus $J = 4{,}28 \cdot 10^{-41}$ g cm^2 und nach Hylleraas (a. a. O.): $\nu_0 = 1{,}265 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}.

Da die obigen Formeln nur für die Intensitäten eines Moleküls gelten und die Gesamtintensität der Molekülzahl in dem betreffenden Ausgangszustand proportional ist, muß man noch mit dieser multiplizieren. Nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz also mit $g \cdot e^{-\frac{E(n,j)}{kT}}$, wobei

$$E(n, j) = h \nu_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2}{8 \pi^2 J}\, j\,(j+1)$$

die Energie im Zustand n, j ist. Der Gewichtsfaktor g ist nach der Quantentheorie gleich $g = p_j \cdot (2j + 1)$, und zwar ist wegen der verschiedenen statistischen Gewichte der Zustände mit geradem und ungeradem j (Para- und Orthowasserstoff) zu setzen:

$$p_j = 3 \quad \text{für} \quad j = 1,\ 3,\ 5\ \ldots,$$
$$p_j = 1 \quad \text{für} \quad j = 0,\ 2,\ 4\ \ldots$$

Wir haben ferner alle Intensitäten für natürliches Primärlicht berechnet, die sich aus den obigen Formeln so ergeben:

$$J_x = 2\, I_x,$$
$$J_z = I_x + I_z.$$

In den Tabellen geben wir alle Intensitäten in Tausendsteln der Intensität der Rayleighlinie an.

Um mit den Messungen vergleichen zu können, haben wir als Temperatur 300° abs., also etwa Zimmertemperatur angenommen. Diese Zahl ist als Angabe der Versuchsbedingungen natürlich eine unvermeidliche nichtuniverselle Konstante, die im Resultat vorkommen muß.

Das Ergebnis der Intensitätsberechnungen aus unseren γ_x, γ_z, $\partial\gamma_x/\partial R$, $\partial\gamma_z/\partial R$ ist in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 2.

Rayleighlinie	$J_x = 3{,}95$	$J_z = 996{,}05$	$J_x + J_z = 1000$

Tabelle 3.
Rotationsfeinstruktur der Rayleighlinie.

j	*R R*-Zweig			*P P*-Zweig		
	$J_x(j \to j+2)$	$J_z(j \to j+2)$	$J_x + J_z(j \to j+2)$	$J_x(j \to j-2)$	$J_z(j \to j-2)$	$J_x + J_z(j \to j-2)$
0	1,71	1,99	3,70	—	—	—
1	4,97	5,82	10,79	—	—	—
2	0,692	0,808	1,50	0,267	0,311	0,578
3	0,424	0,495	0,919	0,229	0,267	0,496
4	0,014 7	0,017 1	0,031 8	0,009 24	0,010 8	0,020 0
5	0,002 37	0,002 76	0,005 13	0,005 13	0,001 92	0,003 57
Σ			16,95			1,098

Tabelle 4.
Ramanschwingungslinien $n = 0 \to 1$ (QQ-Zweig).

j	$J_x(j \to j)$	$J_z(j \to j)$	$J_x + J_z(j \to j)$
0	—	0,074 0	0,074 0
1	0,204	0,598	0,802
2	0,023 4	0,085 3	0,109
3	0,014 5	0,055 3	0,069 8
4	0.000 512	0,002 00	0,002 51
5	0,000 0840	0,000 331	0,000 415
Σ	0,242	0,815	

Tabelle 5.
Rotationsfeinstruktur der Ramanschwingungslinien.

j	*R R*-Zweig			*P P*-Zweig		
	$J_x(j \to j+2)$	$J_z(j \to j+2)$	$J_x + J_z(j \to j+2)$	$J_x(j \to j-2)$	$J_z(j \to j-2)$	$J_x + J_z(j \to j-2)$
0	0,104 6	0,122	0,227	—	—	—
1	0,305	0,356	0,661	—	—	—
2	0,042 2	0,049 2	0,091 4	0,016 3	0,019 1	0,035 4
3	0,025 9	0,030 2	0,056 1	0,014 0	0,016 3	0,030 3
4	0,000 896	0,001 05	0,001 95	0,000 564	0,000 658	0,001 22
5	0,000 145	0,000 169	0,000 314	0,000 101	0,000 118	0,000 219
Σ	0,479	0,559		0,031 0	0,036 2	

Die Zahlen der Tabellen 4 und 5 sind noch nicht ohne weiteres mit denen aus Tabelle 2 und 3 vergleichbar, weil wir noch einen Faktor $(\nu/\nu_0)^4$ (ν_0 = Frequenz der Rayleighlinie, ν = Frequenz der Ramanlinien) ein-

fachheitshalber nicht mitgeschrieben haben. Wenn wir im folgenden aber mit Messungen vergleichen, die mit Quecksilberlinien gemacht worden sind, haben wir diesen Faktor natürlich mitgerechnet. Die Wellenzahlen sind dann etwa $\nu_0 = 23000\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\nu = 18800\,\mathrm{cm}^{-1}$, so daß die Zahlen der Tabellen 4 und 5 noch mit 0,45 zu multiplizieren sind.

Man sieht zunächst, daß alle Linien, deren Ausgangszustand $j \leqq 3$ ist, viel intensiver sind als die folgenden mit $j > 3$. Das ist in Übereinstimmung mit den Messungen von Rasetti und Bhagavantam[1]), die nur Linien mit $j \leqq 3$ beobachtet haben. Allerdings spricht diese Tatsache nur für die Anwendbarkeit der Boltzmannstatistik und noch nicht für die Richtigkeit unserer Berechnung der $\partial\gamma/\partial R$.

Zum quantitativen Vergleich zwischen theoretischen und beobachteten Werten liegen bisher leider nur zwei Arbeiten über Intensitätsmessungen von Bhagavantam[2]) vor. Auch diese sind nur als ein erster Versuch zu betrachten, da er die Intensitäten teilweise nur visuell mit Schwärzungsmarken verschiedener Belichtungsdauer verglichen hat. Dabei können natürlich wegen der äußerst geringen Intensitäten sehr leicht Fehler vorkommen. Auch sonst scheinen Fehlerquellen vorhanden zu sein, denn an einer Stelle mißt er eine Intensitätskomponente J_z stärker als die Gesamtintensität der Linie $J_x + J_z$. Es ist also durchaus möglich, daß auch die übrigen Meßresultate zum Teil unrichtig sein können.

Mit der Theorie in Übereinstimmung sind nur die Intensitätsverhältnisse in der Rotationsfeinstruktur der Rayleighlinie sowie der Depolarisationsgrad der Rotationslinien 6/7. Das waren übrigens die einzigen Resultate, welche man zur Zeit der Messung theoretisch berechnen konnte.

Abweichungen zwischen Beobachtung und Theorie liegen dagegen vor bei folgenden Daten, die sich erst jetzt aus unseren $\partial\gamma/\partial R$ theoretisch angeben lassen, und die damals noch nicht berechnet werden konnten:

Tabelle 6.

Intensitätsverhältnisse im QQ-Zweig der Schwingungslinie $n = 0 \to 1$.

j	$J_x + J_z$	
	beobachtet	berechnet
$0 \to 0$	nicht beob.	0,46
$1 \to 1$	5,0	5
$2 \to 2$	0,8	0,7
$3 \to 3$	0,8	0,44

[1]) A. a. O.

[2]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. of Phys. **6**, 319, 1931; **7**, 107, 1932.

Tabelle 7.
Intensitätsverhältnisse der Schwingungslinie und ihrer Rotationsfeinstruktur.

	$n=0\to1$, $j=1\to1$		$n=0\to1$; $j=1\to3$	
	J_x+J_z	J_z	J_x+J_z	J_z
Beobachtet	5	1,23	0,8	0,8
Berechnet	5	3,75	3,75	2,25

Tabelle 8.
Intensitätsverhältnisse der Rayleighlinie und ihrer Rotationsfeinstruktur.

	J_x	
	beobachtet	berechnet
Rayleighlinie	2,3	4
Rotationslinie $j=1\to3$	1,0	5

Als Depolarisationsgrad der Schwingungslinie $n=0\to1$, $j=1\to1$ findet Bhagavantam 0,16, während wir 0,34 berechnen.

Ferner hat Bhagavantam noch die Intensitäten der Linien $n=0\to0$, $j=0\to2$ und $n=0\to1$, $j=1\to1$ mit der Rayleighintensität verglichen. Auch diese Werte weichen von den berechneten erheblich ab:

Tabelle 9.

	Beobachtet	Berechnet
$n=0\to0$, $j=0\to2$	0,0020	0,003 7
$n=0\to1$, $j=1\to3$	0,0015	0,000 36

Man kann also in dem letzten Falle höchstens von einer größenordnungsmäßigen Übereinstimmung sprechen. Es ist daher von Interesse, daß die Intensitätsmessungen noch wiederholt und verbessert würden, um daraufhin entscheiden zu können, ob die Theorie eine gute Annäherung an die Wirklichkeit gibt[1]).

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* In einer neuen Arbeit veröffentlicht Bhagavantam (Ind. Journ. of Phys. **7**, 549, 1933) weitere Intensitätsmessungen. Von diesen stimmen nur die Intensitätsverhältnisse im QQ-Zweig der Schwingungslinie mit unserer Theorie überein. Die übrigen Werte weichen dagegen von unseren berechneten Werten ab.

Zum Schluß wollen wir noch den Depolarisationsgrad unter Berücksichtigung des Ramaneffektes berechnen. Wir benutzen dazu noch eine wichtige Beziehung, die aus den nunmehr richtigen Mannebackschen Formeln folgt.

Durch Addition der Intensitäten für die Linien, welche den gleichen Ausgangszustand j haben, erhält man:

$$I_z^{RR}(j \to j+2) + I_z^{QQ}(j \to j) + I_z^{PP}(j \to j-2) = \frac{1}{15}(\gamma_x - \gamma_z)^2,$$

$$I_z^{RR}(j \to j+2) + I_z^{QQ}(j \to j) + I_z^{PP}(j \to j-2) = \left(\frac{2\gamma_x + \gamma_z}{3}\right)^2 + \frac{4}{45}(\gamma_x - \gamma_z)^2.$$

Es ist also die Summe der Intensitäten des PP-, QQ- und RR-Zweiges gleich derjenigen Intensität, die man nach der früheren Theorie der Lichtzerstreuung berechnen würde, in der von einer spektralen Auflösung des Streulichtes nicht die Rede war. Um aus Messungen des Depolarisationsgrades Δ auf die optische Anisotropie $\gamma_x - \gamma_z$ schließen zu können, ist es daher möglich, auch bei einer Aufspaltung durch Ramaneffekt die bekannte klassische Formel

$$\frac{45\,\Delta}{6-7\,\Delta} = \frac{(\gamma_x - \gamma_z)^2}{([2\gamma_x + \gamma_z]/3)^2}$$

anzuwenden. Man hat dazu nur nötig, die Ramanschwingungslinien nebst ihrer Feinstruktur von der Beobachtung auszuschließen, so daß also allein die Rayleighlinie mit ihrer Feinstruktur übrig bleibt. Dann ist das Verhältnis der Summe aller x-Komponenten zu der aller z-Komponenten an Stelle des klassischen Depolarisationsgrades Δ in die letzte Formel einzusetzen.

Man kann diesen Befund auch so formulieren, daß man sagt: Insofern der Ramaneffekt in einer Aufspaltung durch reine Molekülrotation besteht, übt er auf den Depolarisationsgrad keinen Einfluß aus, d. h. dann kann man Δ klassisch berechnen.

Nur diejenigen Ramanlinien, bei deren Entstehung Kernschwingungen mitwirken, also die Ramanschwingungslinie mit ihrer Feinstruktur, verursachen es, daß man den Depolarisationsgrad nicht nach der klassischen Formel aus γ_x und γ_z berechnen kann, sondern Δ besonders berechnen muß. Dazu sind zu der Summe aller Intensitäten J_x bzw. J_z der Rayleighlinie mit ihrer Feinstruktur noch die J_x bzw. J_z der Ramanschwingungslinien und ihrer Feinstruktur zu addieren, dann gibt das Verhältnis $\Sigma J_x / \Sigma J_z$ den Depolarisationsgrad unter Berücksichtigung des Ramaneffektes an.

Wenn man Δ also mit weißem Licht und ohne spektrale Zerlegung beobachtet, so hat man zum Vergleich mit der Theorie natürlich nicht die gewöhnliche klassische Formel heranzuziehen, sondern die, welche die Korrektion durch die Ramanschwingungslinien enthält.

Die dazu nötige Summation über die Intensitäten der drei Zweige der Ramanschwingungslinie braucht man nun nicht nach einer Intensitätstabelle wie unsere Tabelle 4 und 5 vorzunehmen, sondern wie bei der Rayleighlinie gelten auch hier Summenformeln. Diese erhält man ganz einfach aus dem oben angeschriebenen durch Einsetzen von

$$\left(\frac{\partial \gamma_x}{\partial R}\right)_{R=R} \cdot R_0 \sqrt{\frac{hn}{8\pi^2 J \nu_0}}$$

an Stelle von γ_x und entsprechend für γ_z (vgl. die Formeln von Manneback).

Bisher haben wir bei der Berechnung des Depolarisationsgrades nur den Ramaneffekt berücksichtigt. Es zeigte sich, daß die Molekülrotation dabei keine Korrektion der klassischen Formel notwendig macht, wohl aber die Kernschwingungen, die das Auftreten von Schwingungslinien verursachen. Außer diesen optisch aktiven Schwingungen ($n = 0 \to 1$) ist noch die Kernverschmierung in den stationären Zuständen ($n \to n$) zu beachten. Ihren Einfluß auf die Berechnung von Δ haben wir im § 2 diskutiert, als wir von der klassischen Formel für Δ ausgingen. Um nun den Depolarisationsgrad unter Berücksichtigung von Ramaneffekt und Kernverschmierung in den stationären Zuständen zu berechnen, benutzen wir die Summenformeln. Diese zeigten, daß die Intensitäten der Rayleighlinie zusammen mit ihrer Feinstruktur gerade die Intensitäten der nichtaufgelösten Linie nach der klassischen Formel ergeben. An die so berechnete Intensität schließt sich aber die Korrektion des klassisch berechneten Δ infolge von Kernverschmierung in § 2 an, so daß wir als Intensitäten der Rayleighlinie mit ihrer Feinstruktur nunmehr die in § 2 angegebenen Ausdrücke haben.

Dazu sind die Intensitäten der Schwingungslinien noch zu addieren. Wegen ihrer Kleinheit brauchen wir diese nicht mehr durch Berücksichtigung der Kernverschmierung zu korrigieren.

Wir berechnen so als Depolarisationsgrad für H_2

$$\Delta = 1{,}34\%.$$

Es zeigt sich also, daß Ramaneffekt und Nullpunktsbewegung den Depolarisationsgrad um etwa 16% größer machen als man bei ruhenden Kernen berechnet (1,15%).

Für die Praxis ist es allerdings gleichgültig, ob man den Depolarisationsgrad unter der Annahme von festgehaltenen oder beweglichen, d. h. verschmierten und oszillierenden Kernen berechnet, da der Unterschied beider Behandlungsweisen noch völlig innerhalb der Genauigkeitsgrenze der recht schwierigen Messungen liegt. Trotzdem war es aber nötig, dies durch eine theoretische Berechnung nach beiden Methoden erst nachzuweisen.

Obwohl wir es nur bei H_2 zeigen konnten, möchten wir dennoch vermuten, daß auch bei anderen Molekülen die gleichen Verhältnisse vorliegen, daß also — kurz gesprochen — Ramaneffekt und Kernverschmierung auf den Depolarisationsgrad im gasförmigen Zustande nur geringen Einfluß ausüben. Besonders bei den Molekülen, bei denen im Gegensatz zu H_2 nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Elektronen an der Bindung beteiligt ist. Für NH_3, CH_4 und dergleichen wäre allerdings noch eine besondere Untersuchung erforderlich.

§ 4. Berechnung der optischen Polarisierbarkeiten und der Dispersion von H_2. Gegen unsere bisherigen Resultate könnte man einwenden, daß wir bisher einfachheitshalber mit den statischen Polarisierbarkeiten gerechnet haben, statt mit den optischen, wie es richtig wäre. Bereits eine flüchtige Betrachtung der experimentell gefundenen Dispersion des Wasserstoffs zeigt jedoch, daß die Ergebnisse dann nur unwesentlich anders sein können, denn der Brechungsindex n (genauer $n-1$) ändert sich in dem ganzen in Frage kommenden Spektralbezirk, von sehr langen Wellen bis weit ins Ultraviolette hinein, nur ganz wenig, weil in diesem Gebiet keine Eigenfrequenzen liegen. Es werden also auch für die optischen Frequenzen die gleichen Verhältnisse vorliegen wie für unendlich lange Wellen, mit denen wir gerechnet haben.

Wir sind aber auch imstande, diesen Nachweis rein theoretisch und exakt (natürlich abgesehen vom Näherungscharakter der Rechnung) zu führen, indem wir jetzt die optischen Polarisierbarkeiten unabhängig von Messungen aus universellen Konstanten direkt berechnen.

Da wir uns in der eingangs zitierten Arbeit[1]) eng an die Schrödingersche Ableitung der Dispersionsformel[2]) angeschlossen haben, ist es nämlich ganz einfach, unsere bisherigen Rechnungen für ein konstantes störendes Feld nunmehr auch auf $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cdot \cos 2\pi\nu t$ zu übertragen. Der Unterschied gegenüber Schrödinger besteht, wie es auch im statischen Falle war, einmal darin, daß unsere Heitler-Londonschen Eigenfunktionen nicht

[1]) B. Mrowka, ZS. f. Phys. **76**, 300, 1932.
[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **81**, 109, 1926, IV. Mitteilung.

zueinander orthogonal sind. Wie man dann rechnet, haben wir früher[1]) bereits angegeben. Der andere Unterschied gegenüber Schrödinger ist der, daß wir die „Oszillatorenstärken" für H_2 explizit ausrechnen, während Schrödinger nur allgemeine Formeln angibt. Diese Skizzierung der Rechenmethode möge genügen.

Das Resultat ist, noch in allgemeinen Formeln gehalten, folgendes:

$$\gamma_q = \frac{4\,a_0^3}{U_{0,0}} \sum_i \frac{(E_i - E_0)\,A_i M_{0\,i}}{(E_i - E_0)^2 - h^2 \nu^2 \cdot (2\,a_0\,\varepsilon^2)}.$$

Hierin bedeuten γ_q die optische Polarisierbarkeit in der q-Richtung, ν die einfallende Frequenz, a_0 den ersten Bohrschen Radius. Die E_i sind Energiewerte, die von Hylleraas[2]) berechnet worden sind. Die übrigen Abkürzungen bezeichnen Integrale, die in unserer früheren Arbeit bereits definiert und numerisch berechnet sind.

Wie bereits früher brechen wir die Reihe nach einigen Gliedern ab, weil der Rest klein gegen die ersten Glieder ist. Unter diesen tragen auch nur die ersten zwei bis drei wesentlich zum Resultat bei. Die betreffenden $A_i M_i$ und $E_i - E_0$ entnehmen wir den früheren Berechnungen. Die nächsten Glieder, die schon klein gegen die ersten sind, aber noch nicht fortgelassen werden sollen, rechnen wir allerdings nicht für die Frequenz ν, sondern für unendlich lange Wellen, weil diese doch nur eine Korrektion bedeuten. Ihr Beitrag ist für γ_x und γ_z gleich groß, nämlich $0{,}46 \cdot 10^{-25}$ cm^3.

Wenn wir nun die Zahlen einsetzen, so erhalten wir für die Polarisierbarkeit senkrecht zur Kernverbindungslinie:

$$\gamma_x = 7{,}60 \cdot 10^{-25} \left\{ \frac{9{,}60 \cdot 10^{30}}{10{,}65 \cdot 10^{30} - \nu^2} + \frac{1{,}31 \cdot 10^{30}}{8{,}40 \cdot 10^{30} - \nu^2} \right\} + 0{,}46 \cdot 10^{-25}.$$

Für die Polarisierbarkeit parallel zur Kernverbindungslinie erhalten wir:

$$\gamma_z = 7{,}60 \cdot 10^{-25} \left\{ \frac{0{,}875 \cdot 10^{30}}{9{,}20 \cdot 10^{30} - \nu^2} + \frac{5{,}05 \cdot 10^{30}}{9{,}81 \cdot 10^{30} - \nu^2} + \frac{1{,}12 \cdot 10^{30}}{8{,}40 \cdot 10^{30} - \nu^2} \right\} + 0{,}46 \cdot 10^{-25}.$$

Man kann für γ_z auch eine Formel mit nur zwei Gliedern erhalten, wenn man im ersten Glied im Nenner 9,81 statt 9,20 schreibt. Der dadurch entstehende Fehler ist nur klein, weil das erste Glied nur etwa ein Sechstel des zweiten beträgt.

---

[1]) A. a. O.

[2]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931.

So erhält man einfacher:

$$\gamma_z = 7{,}60 \cdot 10^{-25} \left\{ \frac{5{,}93 \cdot 10^{30}}{9{,}81 \cdot 10^{30} - \nu^2} + \frac{1{,}12}{8{,}40 \cdot 10^{30} - \nu^2} \right\} + 0{,}46 \cdot 10^{-25}.$$

Aus diesen Formeln wollen wir nun die optischen Polarisierbarkeiten im einzelnen berechnen, beispielsweise für die violette Wellenlänge $\lambda = 4047$ Å. Es ergibt sich für diese Frequenz:

$\gamma_x = 8{,}96 \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3$, $\gamma_z = 6{,}49 \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3$, $\gamma_x - \gamma_z = 2{,}47 \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3$ und

$$\bar{\gamma} = \frac{2\gamma_x + \gamma_z}{3} = 8{,}14 \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3.$$

Die optische Anisotropie und die mittlere Polarisierbarkeit sind gegenüber den entsprechenden Werten für unendlich lange Wellen ($2{,}85 \cdot 10^{-25}$ bzw. $7{,}95 \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3$) um 5 bzw. 2,5 % größer geworden. Dazu kämen dann noch die Korrektionen durch Berücksichtigung des variablen Kernabstandes (§ 1 und 2), auf die wir hier nicht eingehen wollen, weil sie doch nichts wesentlich Neues ergeben. Der Depolarisationsgrad berechnet sich für diese Frequenz zu 1,21 %, während für $\lambda = \infty$ 1,15 % berechnet wurde, die Änderung der Resultate beim Übergang von der statischen zur optischen Polarisierbarkeit ist also nur gering. Speziell beim Depolarisationsgrad sind außerdem die Meßfehler so groß, daß es praktisch gleichgültig ist, ob man mit den optischen oder mit den statischen Polarisierbarkeiten rechnet.

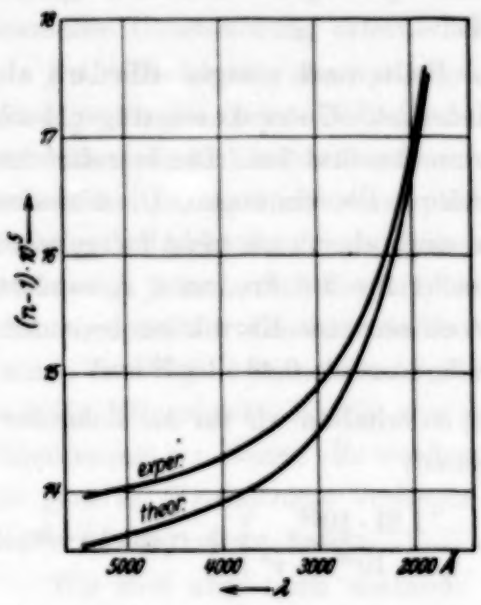


Fig. 2.

Zum Schluß berechnen wir noch den Brechungsindex n für verschiedene Wellenlängen, d. h. die Dispersionsformel. Da bei Gasen $n - 1 \ll 1$ ist, gilt

$$n - 1 = 2\pi \mathfrak{N}_0 \bar{\gamma}$$

($\mathfrak{N}_0$ = Anzahl Moleküle in 1 cm³). Das Ergebnis ist in Fig. 2 graphisch dargestellt (untere Kurve). Zum Vergleich ist in einer zweiten (oberen) Kurve die von Kirn[1]) experimentell gefundene Dispersionskurve gezeichnet.

[1]) M. Kirn, Ann. d. Phys. (4) **64**, 566, 1921.

Der theoretisch berechnete Verlauf stimmt also in dem ganzen gemessenen Bereich mit dem Experiment gut überein, sowohl im Gang des Brechungsindex mit der Wellenlänge als auch im Absolutwert (in der Zeichnung fangen die Ordinaten erst mit 13,5 an!). Bei der Beurteilung des Resultats ist zu berücksichtigen, daß die theoretische Dispersionskurve nur aus universellen Konstanten berechnet ist und ferner nur eine erste Näherung darstellt.

Herrn Prof. Gans möchte ich auch an dieser Stelle für das große Interesse an meiner Arbeit und für vielfache Förderung herzlich danken.

Weiterhin danke ich auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ein Forschungsstipendium, welches mir die Durchführung eines Teils dieser Arbeit ermöglichte.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, den 19. Mai 1933.

Die magnetische Umwandlung der Hyperfeinstruktur in Quecksilber.

Von **D. R. Inglis**, z. Z. in Zürich.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1933.)

Das quantenmechanische Problem des Paschen-Back-Überganges in der Hyperfeinstruktur der Hg-Linie λ 2537 wird in vereinfachter Weise behandelt. Die Transformationen zur Berechnung der Intensitäten lassen sich schon aus den Extremfällen, für welche das Vektormodell gilt, herleiten. Um die Ergebnisse mit Absorptionsmessungen bei veränderlicher Feldstärke zu vergleichen, werden Dopplerverbreitung und Absorptionsabklingung bei einem solchen Versuch berechnet. Der Vergleich bestätigt die Schüler-Keystonsche Bestimmung des Kernspins der Hg-Isotope. Man findet dabei eine kleine spektroskopisch nicht aufgelöste Isotopenverschiebung.

Zur Kontrolle der Zuordnung[1]) von Kernmomenten und Isotopen bei Quecksilber ist die Paschen-Back-Umwandlung der Hyperfeinstruktur der Linie λ 2537, $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$, von Interesse.

1. Energieniveaus. Nur die oberen Zustände, die vom $^3P_1$-Term herrühren, werden durch das Magnetfeld energetisch beeinflußt. Diese Zustände liegen so dicht beieinander und so weit von allen anderen getrennt, daß wir nur die Wechselwirkungen derselben unter sich zu betrachten brauchen.

Sei das Säkularproblem der Elektronenwechselwirkung gelöst. Dann ist der gesamte Elektronendrehimpuls $|\boldsymbol{j}|$ eine Bewegungskonstante. Wir setzen als Störungsglied im Hamiltonoperator

$$a\,(\boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{j}) + g_j\mu\,(\mathfrak{H}\cdot\boldsymbol{j}),$$

wo das erste Glied die Wechselwirkung zwischen j und dem Kernmomente i, das zweite die Energie des Atomgerüstes mit dem Landéfaktor g_j ($g_j = {}^3/_2$) im äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}$ darstellt. Bei sehr schwachem Feld wird $|\boldsymbol{f}| = |\boldsymbol{j} + \boldsymbol{i}|$ eine Bewegungskonstante. In dem Fall Hg_{201} $^3P_1$ ($j = 1$, $i = {}^3/_2$) hat f bekanntlich die Eigenwerte ${}^1/_2$, ${}^3/_2$, ${}^5/_2$, welche insgesamt zwölf Zeemanzustände enthalten. Wenn dagegen das Feld sehr stark ist, wählen wir eine mittels m_j, m_i beschriebene Darstellung, in welcher der Ausdruck $(\mathfrak{H}\cdot\boldsymbol{j})$ diagonal ist, mit den Eigenwerten $\pm\,|\mathfrak{H}|$, 0. Zu jedem Eigenwert gehören vier Zustände, entsprechend den vier möglichen Orientierungen des Kernspins relativ zur Feldrichtung. Diese Zustände haben

[1]) H. Schüler u. G. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931.

verschiedene Energien $a\,(\boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{j})$, die bei genügend hohen Feldern durch die Diagonalglieder $a m_i m_j$ gegeben sind. Wir schreiben die Quantenzahlen und Energien sämtlicher Zustände in den beiden Grenzfällen an:

$a \gg H$.			$a \ll H$.			
f	m		m_j	m_i	m	
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{5}{2}a-\frac{1}{3}H$	1	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}a+H$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-a+\frac{2}{5}H$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}a+H$
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-a+\frac{2}{15}H$	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}a+H$
$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}a+H$	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	0
$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}a+\frac{3}{5}H$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}a+\frac{1}{5}H$	-1	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}a-H$

Jedem Zustand entspricht ein zweiter, der durch gleichzeitige Vorzeichenänderung von m, m_i, m_j und H aus ihm hervorgeht. Hier ist $H = g_j \mu\,|\mathfrak{H}|$ (d. h. $H = {}^3/_2\,4{,}70\cdot 10^{-5}\,|\mathfrak{H}|\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\mathfrak{H}$ in Gauß gemessen). Die Energien links sind am leichtesten aus denjenigen rechts mit Hilfe der Spurinvarianz (m-Summenregel) zu berechnen.

Alle Störungen sind in bezug auf m diagonal. Deshalb sind bei beliebigem Verhältnis a/H die Energien, z. B. für $m = {}^1/_2$, die drei Wurzeln ε_p einer Säkulargleichung dritten Grades (die in ε_p, a und H homogen ist). Durch die Forderung[1]), daß eine solche Gleichung die obengenannten Energiewerte in den Grenzfällen wiedergeben soll, sind die Koeffizienten der Säkulargleichung eindeutig bestimmt. Die so gefundenen Gleichungen für die Energien bei beliebiger Feldstärke sind:

$$\left.\begin{aligned} m &= \frac{5}{2}, & \varepsilon_p - \left(\frac{3}{2}a + H\right) &= 0,\\ m &= \frac{3}{2}, & \varepsilon_p^2 - \varepsilon_p\left(\frac{a}{2} + H\right) - \frac{3}{2}a &= 0,\\ m &= \frac{1}{2}, & \varepsilon_p^3 + 2\,\varepsilon_p^2 a - \varepsilon_p\left(\frac{11}{4}a^2 + aH + H^2\right) - \frac{15}{4}a^3 - \frac{1}{2}a^2 H &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Hier entstehen wieder die Gleichungen für negative m-Werte durch Änderung des Vorzeichens von H. a wird aus der Aufspaltung ohne Magnetfeld bestimmt ($a = 0{,}181_2\ \mathrm{cm}^{-1}$). Die Lösungen der Gleichung (1) sind in Fig. 1 als Funktion von $|\mathfrak{H}|$ gezeichnet.

[1]) S. Goudsmit, Phys. Rev. (2) **35**, 1325, 1930; D. R. Inglis, ebenda **38**, 870, 1931.

Eine ähnliche Behandlung des einfacheren Isotops Hg_{199} mit $i = \frac{1}{2}$ ergibt die Säkulargleichungen

$$\left.\begin{aligned} m = \tfrac{3}{2}, \quad & \varepsilon_p - (\tfrac{1}{2}b + H) = 0, \\ m = \tfrac{1}{2}, \quad & \varepsilon_p^2 + \varepsilon_p(\tfrac{1}{2}b - H) - \tfrac{1}{2}b^2 = 0, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

deren Wurzeln in Fig. 2 dargestellt sind. Nach Schüler und Keystone (l. c.) fällt zufällig die Linie von Hg_{199} $f = \frac{3}{2}$ beim Feld Null zusammen

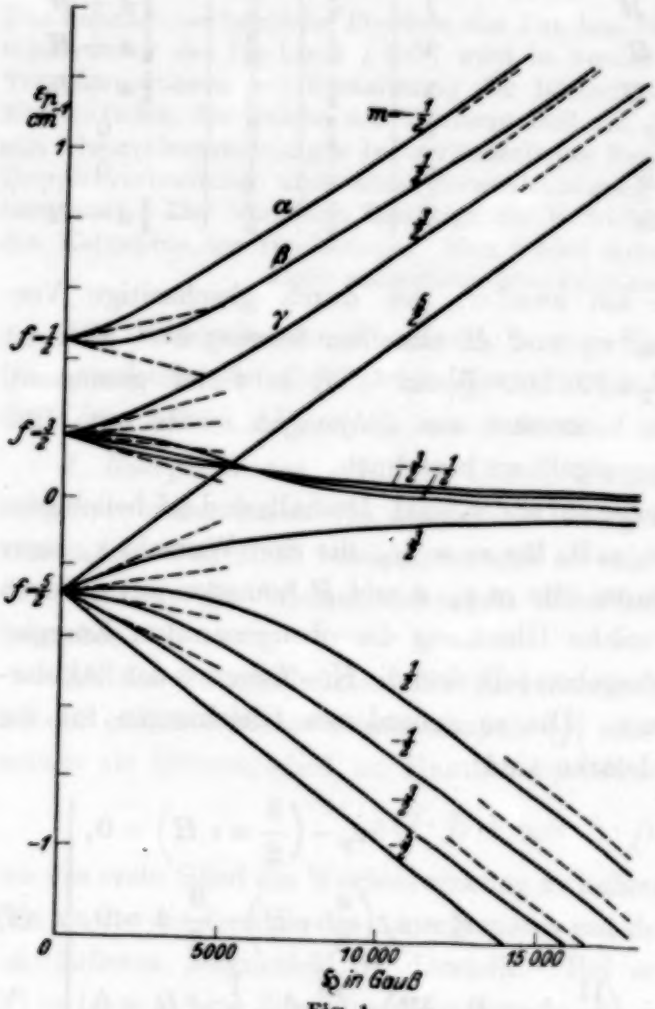


Fig. 1.
Die $^3P_1$-Energieumwandlung des Isotopes Hg_{201}.

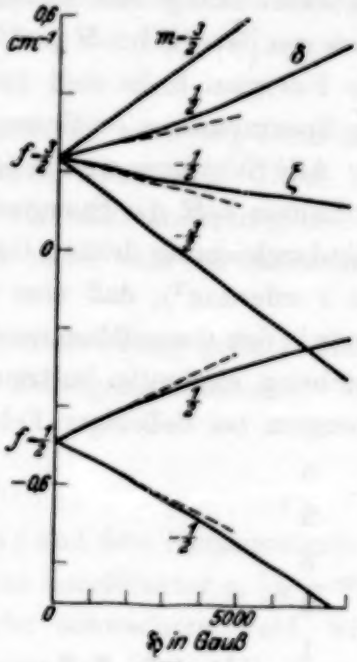


Fig. 2.
Die $^3P_1$-Energien des Isotopes Hg_{199}.

mit der von Hg_{201}, $f = \frac{1}{2}$, und ebenfalls die von Hg_{199}, $f = \frac{1}{2}$, mit der von Hg_{201}, $f = \frac{5}{2}$.

2. *Feldabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten.* Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden sehr einfach im Extremfall großer Feldstärke. Als Funktion derselben möchten wir die Übergangswahrscheinlichkeiten

für beliebige Feldstärke berechnen. Zu diesem Zweck suchen wir die entsprechenden Transformationskoeffizienten. In der $m_j m_i$-Darstellung hat die Störungsmatrix z. B. für $m = \frac{1}{2}$ die reell-Hermitesche Form

m_j	m_i			
1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}a + H$	ξa	0
0	$\frac{1}{2}$	ξa	0	ηa
-1	$\frac{3}{2}$	0	ηa	$-\frac{3}{2}a - H$

Zwischen zwei Zuständen mit $\Delta m_j = 2$ sind nämlich die Elemente von $(j \cdot i)$ bekanntlich gleich Null. ξ und η sind normalerweise ohne Schwierigkeit aus Drehinvarianz oder Vertauschungsrelationen[1]) zu bekommen, können aber hier in folgender noch einfacheren Weise berechnet werden. Aus der obigen Störungsmatrix folgt die Säkulargleichung:

$$\varepsilon_p^3 + 2aH\varepsilon_p^2 + \left\{(\xi^2 + \eta^2 - \tfrac{3}{4})a^2 + aH + H^2\right\}\varepsilon_p + (\tfrac{1}{2}\eta^2 + \tfrac{3}{2}\xi^2)a^3 + (\xi^2 - \eta^2)a^2H = 0,$$

welche mit (1) nur übereinstimmt, wenn $\xi = \sqrt{2}$, $\eta = \sqrt{\frac{3}{2}}$ gesetzt wird. Nach dieser Methode erhalten wir für die drei nicht-trivialen Fälle die Matrizen

Hg_{201}, $m = \frac{1}{2}$.

m_j	m_i			
1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}a + H$	$\sqrt{2}a$	0
0	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{2}a$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}a$
-1	$\frac{3}{2}$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}a$	$-\frac{3}{2}a - H$

Hg_{201}, $m = \frac{3}{2}$.

m_j	m_i		
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}a + H$	$\sqrt{\frac{3}{2}}a$
0	$\frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}a$	0

Hg_{199}, $m = \frac{1}{2}$.

m_j	m_i		
1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}b + H$	$\frac{1}{\sqrt{2}}b$
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}b$	0

In jedem Fall sind die Koeffizienten c_{pq} der Transformation auf die Darstellung mit diagonaler Energie Lösungen der simultanen Gleichungen

$$\sum_q c_{pq}\left\{(r|a(i\cdot j) + g_j\mu(\mathfrak{H}\cdot j)|q) - \delta_{rq}\varepsilon_p\right\} = 0,$$

worunter eine überflüssig ist, wenn wir der Bequemlichkeit halber auch die Gleichung

$$\sum_q c_{pq}^2 = 1$$

[1]) P. Güttinger u. W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **67**, 743, 1931.

benutzen. Z. B. bestimmen sich im Fall Hg_{201} $m = \frac{1}{2}$ aus den Gleichungen

$$c_{p1}(-\tfrac{1}{2}a + H - \varepsilon_p) + c_{p2}\sqrt{2}\,a = 0,$$
$$c_{p1}\sqrt{2}\,a - c_{p2}\varepsilon_p + c_{p3}\sqrt{\tfrac{3}{2}}\,a = 0,$$
$$c_{p1}^2 + c_{p2}^2 + c_{p3}^2 = 1$$

die Werte der Koeffizienten zu

$$c_{p1}^2 = \left\{1 + \frac{(a/2 - H + \varepsilon_p)^2}{2a^2} + \frac{\{\varepsilon_p(a/2 - H + \varepsilon_p) + 2a^2\}}{3a^4}\right\}^{-1},$$

$$c_{p2}^2 = c_{p1}^2\,\frac{(a\,2 - H + \varepsilon_p)^2}{2a^2}. \quad c_{p3}^2 = c_{p1}^2\,\frac{\{\varepsilon_p(a/2 - H + \varepsilon_p) + 2a^2\}^2}{3a^4}.$$

Ähnlich für Hg_{201}, $m = \frac{3}{2}$:

$$c_{r1}^2 = (1 + 3a^2/2\varepsilon_r^2)^{-1}, \quad c_{r2}^2 = (1 + 2\varepsilon_r^2/3a^2)^{-1}$$

und für Hg_{199}, $m = \frac{1}{2}$:

$$c_{S1}^2 = (1 + b^2/2\varepsilon_S^2)^{-1}, \quad c_{S2}^2 = (1 + 2\varepsilon_S^2/b^2)^{-1}.$$

Diese Transformationen verwenden wir, um die Übergangswahrscheinlichkeiten I_p' bei beliebiger Feldstärke aus derjenigen I_q der $m_i m_j$-Darstellung zu berechnen. Wir haben es hier nur mit Übergängen zu tun, deren unteres Niveau $({}^1S_0, m_i)$ unempfindlich gegen das Feld ist. Da die I_q die Amplituden $({}^3P_1\, m_{jq} m_{iq} |z|\, {}^1S_0\, m_{iq})$ quadratisch enthalten, haben wir

$$I_p' = \sum_q c_{pq}^2 I_q.$$

Falls nur parallel polarisiertes Licht in Betracht kommt, hat

$$I_q = ({}^3P_1 m_{jq} m_{iq} |z^2|\, {}^1S_0 m_{iq})$$

einen von Null verschiedenen Wert, nur wenn $m_{jq} = 0$ ist ($q = 2$ in den obigen Fällen). Dann enthält die Summe einen einzigen Term, $I_p' = c_{S2}^2 I_2$.

3. Dopplerverbreiterung. Es möge von sämtlichen Atomen eines ersten Gefäßes bei einer Temperatur T_1 eine Frequenz ν_1 (ohne Selbstumkehr und Resonanzverbreiterung) emittiert werden, und diese Strahlung möge von den Atomen eines zweiten Gefäßes, welche die Temperatur T_2 und die Eigenfrequenz ν_2 besitzen, absorbiert werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein ausstrahlendes Atom 1 und ein absorbierendes Atom 2 eine Komponente der Relativgeschwindigkeit $v_1 - v_2 = v$ haben, ist proportional

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT_1}v_1^2}\, e^{-\frac{m}{2kT_2}(v_1 - v)^2}\, dv_1 = \sqrt{\frac{2\pi k T_1 T_2}{m(T_1 + T_2)}}\, e^{-\frac{m}{2k(T_1 + T_2)}v^2},$$

wie sofort aus der Boltzmannverteilung folgt. Die Dopplersche Bedingung $\nu_1 - \nu_2 = \delta\nu = v\nu_1/c$ ergibt dann

$$e^{-\frac{mc^2}{2k\nu_1^2}\frac{(\delta\nu)^2}{T_1+T_2}}$$

als Faktor der Absorptionswahrscheinlichkeit. Im übrigen ist die Absorptionswahrscheinlichkeit proportional der mit ν_2 verknüpften Übergangswahrscheinlichkeit I_2'. Wegen Absorptionsabklingung ist die durchgelassene Intensität

$$J(\delta\nu) = e^{-lKI_2 e^{-\frac{mc^2}{2k\nu_1^2}\frac{(\delta\nu)^2}{T_1+T_2}}}, \tag{3}$$

wo l die Länge der Absorptionskammer ist und K von der Dichte der Atome linear abhängt. Hier ist die einfallende Intensität als 1 genommen. Diese Formel ergibt die Linienform, wenn ν_2 an ν_1 beim Anwachsen des Magnetfeldes vorbeiwandert. Falls mehrere vom Feld abhängige Linien, eventuell von verschiedenen Isotopen, gleichzeitig absorbieren, haben wir

$$J(H) = e^{-l\sum_p K_p I_p'(H) e^{-\frac{mc^2}{2k\nu_1^2}\frac{\{\delta\nu_p(H)\}^2}{T_1+T_2}}}. \tag{3'}$$

4. Vergleich mit der Erfahrung. Die vorliegenden Überlegungen haben insbesondere zum Ziel, gewisse Versuchsergebnisse von A. Žvironas[1]) zu erklären und die Zuordnung von Werten des Kernspins zu den Isotopen von Hg dabei in verlänglicher Weise zu prüfen. Eine Resonanzlampe bei Zimmertemperatur strahlt die linear polarisierte Komponente der Linie λ 2537 durch zwei Absorptionskammern einer Photozelle zu. In der ersten Absorptionskammer, mit einem Feld von 3500 Gauß in der Polarisationsrichtung, werden die Hyperfeinstrukturlinien, die von den Zuständen Hg_{201}, $^3P_1$, $f = \frac{3}{2}$ bzw. Hg_{201}, $^3P_1$, $f = \frac{5}{2}$ und Hg_{199}, $^3P_1$, $f = \frac{1}{2}$ herrühren, durch die unverschobenen Linien $^3P_1\, m = 0 \to {}^1S_0$ der Isotopen 202 bzw. 200 absorbiert. Infolge der magnetischen Verschiebung der Niveaus Hg_{201}, $^3P_1\, f = \frac{1}{2}$ und Hg_{199}, $^3P_1\, f = \frac{3}{2}$ wird deren unverschobene Linie durchgelassen (s. Fig. 1 und 2). Diese Linie wird dann durch Absorption in der zweiten Kammer bei veränderlicher Feldstärke untersucht. Das auffallendste Resultat ist, daß die Absorption ein Maximum bei 6000 Gauß besitzt. Diese Erscheinung wird dadurch gedeutet, daß der Term γ (Hg_{201}, $^3P_1$, $f = \frac{3}{2}$, $m = \frac{3}{2}$) bei 6000 Gauß das fragliche Niveau überschreitet (s. Fig. 1).

[1]) A. Žvironas, Helv. Phys. Acta im Erscheinen.

Durch die Größe dieses Maximums ($\delta\nu = 0$) bei einem bestimmten Versuch kann die Konstante $lK_{201}\,I_2$ in dem Exponenten $-lK_{201}\,c_{\gamma 2}^2 I_2$ von (3) empirisch festgestellt werden. Die Benutzung dieses einzigen Meßpunktes genügt bereits, um den weiteren Verlauf der durchgelassenen Intensität vorauszusagen. Zunächst ist die Form der Absorptionslinie bei 6000 Gauß unmittelbar aus (3) zu berechnen. Unterhalb 5000 Gauß hat die Linie γ keinen Einfluß mehr. Bei schwächeren Feldern kommen die Linien $\alpha, \beta, \delta, \zeta$ (s. Fig. 1, 2) in den Absorptionsbereich. Um ihren Einfluß

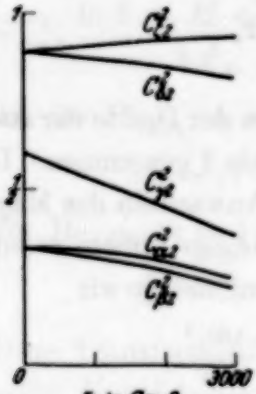


Fig. 3.
Der Umwandlungsanfang der Übergangswahrscheinlichkeiten.

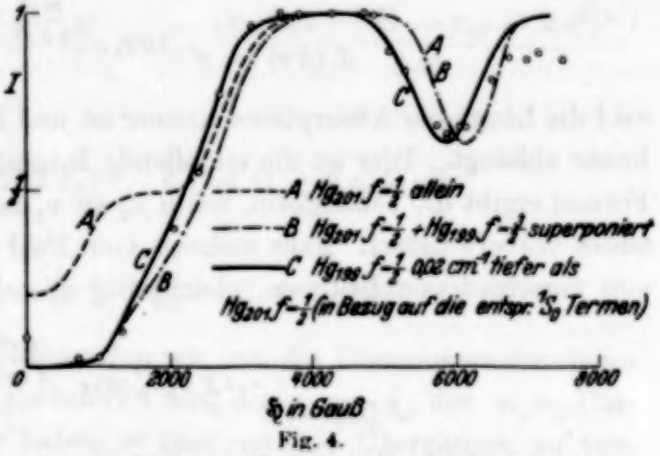


Fig. 4.
Die durchgelassene Intensität für einen gewissen Versuch von Žvironas berechnet.

mit Hilfe von (3′) bei verschiedenen Feldstärken zu bestimmen, müssen wir außer $c_{\gamma 2}^2$ auch $c_{\alpha 2}^2$, $c_{\beta 2}^2$, $c_{\delta 2}^2$, $c_{\zeta 2}^2$ durch die in § 2 gegebenen Formeln ausrechnen. Ihr Verlauf ist in Fig. 3 gegeben. Die entsprechenden $\delta\nu_p$ sind aus Gleichung (1) und (2) (Fig. 1, 2) zu entnehmen. Hierbei ist zu beachten, daß nach massenspektroskopischen Messungen von Aston $K_{201}/K_{199} = 13{,}67/16{,}45$ ist.

Die in dieser Weise numerisch berechnete Kurve für die durchgelassene Intensität als Funktion der Feldstärke ist in Fig. 4 (B) gezeichnet. Die Kreise stellen die oben erwähnten vorläufigen Messungen von Žvironas dar. Sie sind leider weder von Selbstumkehr noch von zusätzlichem Streulicht gänzlich frei. (In Fig. 4 ist also nicht die gesamte beobachtete Intensität eingetragen, sondern es wird ein konstanter Wert als Streulicht davon abgezogen.) Die Übereinstimmung wird erheblich verbessert, wenn wir die Frequenz der Linie Hg_{199}, $^3P_1$, $f = \frac{3}{2} \to {}^1S_0$ um 0,02 cm^{-1} niedriger als die von Hg_{201}, $^3P_1$ $f = \frac{1}{2} \to {}^1S_0$ annehmen[1]) (Fig. 4 C). Diese Annahme

[1]) Dieser Betrag der Verschiebung ist bedeutend günstiger als 0,01 oder 0,03 cm^{-1}.

stellt eine kleine Abweichung von dem Schema von Schüler und Keyston dar, die sie nicht mehr auflösen konnten. Die übrigen Unstimmigkeiten, die bei höheren Feldern und bei verschwindendem Feld eintreten, lassen sich möglicherweise mit Hilfe der (noch nicht gemessenen) Feldabhängigkeit des Streulichtes erklären[1]).

Der Vergleich mit der Erfahrung ist also befriedigend. Er zeigt in deutlicher Weise die Anwesenheit der beiden beinahe aufeinanderfallenden Linien von Hg_{201} und Hg_{199}, und stellt deren Frequenzunterschied von vorläufig etwa $0{,}02\ cm^{-1}$ fest.

Den Herren Professoren Pauli und Edg. Meyer möchte ich für freundliche Diskussionen bestens danken, ebenso Herrn Dr. K. Zuber, dessen Luzerner Vortrag mich auf das Problem aufmerksam gemacht hat.

[1]) Das Streulicht dürfte wohl hauptsächlich in der Nähe der Linie λ 2537 liegen. Dann würden davon gewisse Banden im ersten Absorptionsgefäß weggeschafft, entsprechend dem Aufspaltungsbild für 3500 Gauß. Das zweite Gefäß könnte also bei $\mathfrak{H} = 3500$ Gauß nicht mehr absorbieren, auch bei $\mathfrak{H} = 0$ nicht. Dagegen würden bei anderen Feldstärken die Frequenzen dieses Absorptionsgefäßes diejenigen des ankommenden Streulichtes überlappen und einen Teil davon absorbieren. Das durchgelassene Streulicht würde also ein Maximum bei 0 und bei 3500 Gauß zeigen, und die beobachtete Kurve in diesen Gebieten heraufschieben, was die Unstimmigkeit erklären würde.

Elektrostatische Theorie des Plasmas.

Von **D. Gábor**, in Budapest.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1933.)

Für die Kinetik des Langmuirschen Plasmas, der „Lichtbogensubstanz" und des „isothermischen" Plasmas, der Sternsubstanz, sind in einem ausgedehnten und wichtigen Bereich die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ladungsträgern von entscheidender Bedeutung. In dieser Arbeit werden nur die elektrostatischen Kräfte in Betrachtung gezogen. Es ergibt sich aber ein allgemeiner theoretischer Rahmen, in den die Wirkungen der neutralen Teilchen und der Strahlung, die bisher ausschließlich berücksichtigt worden sind, leicht eingefügt werden können. Der Zustand des Plasmas wird durch Verteilungsfunktionen dargestellt, die die Dichte und die Geschwindigkeitsverteilung für jede Ionenart als Ortsfunktion angeben. Für diese wird eine partielle Differentialgleichung gewonnen, die eine Erweiterung der Einsteinschen allgemeinen Differentialgleichung für die Brownsche Bewegung darstellt. Zum Aufbau dieser Gleichung sind zwei Parameterfunktionen erforderlich. Die erste ist die mittlere Geschwindigkeit, die ein Träger unter dem Einfluß einer gegebenen konstanten Kraft erhält, die zweite ist die mittlere Gegenkraft, die ein mit gegebener Geschwindigkeit zwangsweise durch das Plasma geführter Träger überwinden muß. Beide Größen werden, vorläufig nur für Elektronen, im zweiten Teil der Arbeit ausführlich berechnet. Die weiteren Parameterfunktionen werden durch die Forderung eliminiert, daß im Gleichgewicht das Maxwell-Boltzmannsche Prinzip erfüllt sein muß. Damit reduzieren sich zahlreiche Probleme der Plasmakinetik auf die Integration einer Differentialgleichung. Als erstes Beispiel wird die Ausbildung der Maxwellverteilung in einem homogenen Plasma bei beliebigen, kleinen Anfangsstörungen diskutiert.

I. Die allgemeine Differentialgleichung der Plasmakinetik.

1. Die Coulombschen Kräfte im Plasma. Als Plasma bezeichnen wir mit Langmuir ein hoch ionisiertes Gas oder Gasgemisch, mit kleiner oder verschwindender[1]) Raumladung. Das Plasma tritt uns in zwei wichtigen Erscheinungsformen entgegen: In den Gasentladungen, insbesondere in den Bogenentladungen als Langmuirsches Plasma und in der Sternsubstanz als „isothermisches" Plasma.

Die Untersuchungen von Langmuir und H. M. Mott-Smith[2]) haben eine charakteristische Eigenschaft des Lichtbogenplasmas zutage

[1]) Als „klein" bezeichnen wir die resultierende Raumladung, wenn sie klein ist gegen die Summe der entgegengesetztnamigen Ladungen, die sich gegenseitig binden.

[2]) I. Langmuir u. H. M. Mott-Smith, Gen. El. Rev. **27**, 449, 538, 616, 672, 812, 1923.

gefördert; die Erscheinung der Elektronentemperatur. Im Lichtbogen besitzen die Elektronen eine eigene Temperatur, die vielfach höher werden kann als die Gastemperatur und keinerlei gesetzmäßigen Zusammenhang mit dieser zeigt. Von dieser Erscheinung konnte man sich energetisch recht wohl Rechenschaft geben, denn es ist ja offenbar, daß die Elektronen infolge ihrer höheren Beweglichkeit aus dem elektrischen Feld sehr viel mehr Energie entnehmen können als sie bei einer Temperatur von der Größenordnung der Gastemperatur an die schweren Gasmoleküle abgeben könnten. Ungeklärt blieb aber bis vor kurzem die kinetische Seite des Problems. Die enorme Stabilität, mit der sich die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen gegenüber den im Lichtbogen stets vorhandenen und auch künstlich hereingebrachten Störungen behauptete, schien auf einen sehr intensiven Energieaustausch zwischen den Elektronen hinzuweisen, den aber die Rechnung zunächst nicht bestätigen konnte.

Der Verfasser konnte kürzlich zeigen[1]), daß der Mißerfolg der früheren Rechnungen auf die nicht berücksichtigte Eigenart der Coulombschen Kräfte zurückzuführen ist. Die gewöhnlichen gaskinetischen Methoden sind Kraftgesetzen angepaßt, die mit einer sehr hohen negativen Potenz des Abstandes verlaufen. Die Maxwell-Boltzmannsche Methode geht vom Einzelstoß der Partikel aus und errechnet die Übertragung aller gaskinetischen Größen (Impuls, Energie usw.) durch Summation der Wirkungen beim einzelnen Stoßvorgang. Für die Wechselwirkung neutraler Teilchen und auch noch für Vorgänge zwischen neutralen Teilen und Ionen ist diese Methode einwandfrei anwendbar. Bei den Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern versagt sie aber, denn die Coulombschen Kräfte erstrecken sich auf die Debyesche Sphäre und gerade bei nicht zu großer Konzentration der Ladungsträger, wie es in den meisten Bogenentladungen der Fall ist, umfaßt diese viele tausend Ladungsträger. Diese muß man für die Berechnung der Wechselwirkung *gleichzeitig* in Rechnung setzen.

Gerade die große Zahl der Partner, die dauernd in Wechselwirkung stehen, erleichtert aber die Behandlung des Problems auf einem anderen Wege. Dieser wurde bereits prinzipiell beschritten von Einstein in der Theorie der Brownschen Bewegung und in der Theorie des Impulsaus-

[1]) D. Gábor, Phys. ZS. **34**, 38, 1933. Die älteren Rechnungen sind ausgeführt worden von I. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 627, 1928 und zum Teil ähnlich bereits von P. Gruner, Ann. d. Phys. (4) **35**, 381, 1911 und P. Hertz, ebenda **37**, 1, 1912.

tausches zwischen Materie und Strahlung[1]). Den grundlegenden Gedanken von Einstein erblicken wir in der Erkenntnis, daß es zweckmäßiger ist, statt unendlich kurzer Zeiten, endliche, kurze Zeiten zu betrachten. Zweitens fußt unsere Arbeit sehr wesentlich auf der Theorie der Elektrolyte von Debye und Hückel[2]). Das Wesen dieser Methode ist das möglichst weitgehende Abstrahieren von der atomistischen Struktur des Mediums. Wir glauben, daß diese Methode, wie bei den Elektrolyten, auch bei den Gasentladungen ihre großen Vorzüge in der verhältnismäßig einfachen Herleitung brauchbarer Näherungslösungen beweisen wird.

2. *Die allgemeine Plasmagleichung.* Wir beschreiben den Zustand des Plasmas durch eine Reihe von Verteilungsfunktionen w_i für jede einzelne Teilchenart i. Wir bezeichnen mit x_1, x_2, x_3 die Ortskoordinaten, mit x_4, x_5, x_6 die zugehörigen Geschwindigkeitskoordinaten. Dann bedeutet

$$w_i\,(x_1 \ldots x_6) \cdot \mathrm{d}\,x_1 \ldots \mathrm{d}\,x_6$$

die Zahl der Teilchen der Art i im sechsdimensionalen Bereich $\mathrm{d}\,x_1 \ldots \mathrm{d}\,x_6$. Mit der Ermittlung der Verteilungsfunktionen w_i ist die Aufgabe der statistischen Beschreibung erschöpft.

Wir beschränken uns in dieser Arbeit nur auf die Kinetik der Ladungsträger und sehen von ihrer Erzeugung und Zerstörung durch Ionisation und Rekombination vorläufig ab. Dann erfährt die Verteilungsfunktion w_i Änderungen nur durch Bewegung und Beschleunigung der Träger, mit anderen Worten durch stetige Bewegungen im sechsdimensionalen $x_1 \ldots x_6$-Raum. Der Ausdruck für die Invarianz der Teilchenzahl bei solchen Vorgängen in einer unendlich kurzen Zeit ist die hydrodynamische Stetigkeitsgleichung (Divergenzgleichung). Nach dem Vorgang von Einstein setzen wir nun diese Bedingung nicht für eine unendlich kurze, sondern für eine kurze, endliche Zeit Δt an, für die wir später Grenzen angeben können. Dann tritt im allgemeinen Falle die Fokker-Plancksche Gleichung[3]) an Stelle der Divergenzgleichung. In dieser erscheinen die Einzelvorgänge,

---

[1]) Theorie der Brownschen Bewegung, Ann. d. Phys. (4) **17**, 549, 1905 und **19**, 371, 1906. Zur Zeit der Abfassung meiner ersten Arbeit waren mir nur diese Arbeiten Einsteins bekannt, und ich habe auch auf die formale Analogie hingewiesen. In einer späteren Arbeit, „Zur Quantentheorie der Strahlung", Phys. ZS. **18**, 121, 1917, hat Einstein diese Gedankengänge schon selber auf ein physikalisch ähnliches Problem angewandt. Den Hinweis verdanke ich Herrn Prof. R. Becker.

[2]) P. Debye u. E. Hückel, Phys. ZS. **24**, 135, 304, 1923.

[3]) A. D. Fokker, Ann. d. Phys. **43**, 810, 1914; M. Planck, Berliner Ber. 1917, S. 324; F. Zernike, Handb. d. Phys. III, S. 457, 1928.

die sich während der Beobachtungszeit abgespielt haben, bereits durch Mittelwertsbildungen zusammengefaßt.

Wir müssen diese Überlegungen hier noch etwas allgemeiner durchführen, da es sich um ein sechsdimensionales Problem handelt, bei dem wir auch nicht von vornherein Isotropie annehmen dürfen[1]).

Die allgemeine Gleichung, aus der die Fokker-Plancksche Gleichung gewonnen wird, lautet für eine Dimension:

$$\frac{\partial w}{\partial t}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 w}{\partial t^2}\Delta^2 + \cdots = -\frac{\partial}{\partial x}(\bar{\xi} w) + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(\bar{\xi^2} w) - \frac{1}{3!}\frac{\partial^3}{\partial x^3}(\bar{\xi^3} w) + \cdots \quad (1)$$

Man gewinnt diese Gleichung durch ganz allgemeine Betrachtungen über den Teilchenaustausch in einem kleinen Volumenelement an der Stelle x während der Beobachtungszeit Δt. ξ bedeutet die Verschiebung eines Teilchens, das sich zur Zeit $t = 0$ an dieser Stelle befunden hat, während Δt. Mit $\bar{\xi}$, $\bar{\xi^2}$ usw. bezeichnen wir die Mittelwerte dieser Verschiebung.

Die Verallgemeinerung dieser Gleichung auf sechs (oder beliebig viel) Dimensionen lautet

$$\frac{\partial w}{\partial t}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 w}{\partial t^2}\Delta t^2 + \cdots = -\left\{\sum_1^6{}^k \frac{\partial}{\partial x_k}\bar{\xi}_k\right\} w + \frac{1}{2!}\left\{\sum_1^6{}^k \frac{\partial}{\partial x_k}\bar{\xi}_k\right\}^2 w - \cdots \quad (2)$$

Die Bedeutung der Operatoren in den geschwungenen Klammern erklärt das folgende Beispiel:

$$\left\{\sum_1^6{}^k \frac{\partial}{\partial x_k}\bar{\xi}_k\right\}^2 = \sum_1^6{}^i \sum_1^6{}^k \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k}\bar{\xi}_i \bar{\xi}_k. \quad (3)$$

Wir zerlegen jetzt die Bewegung in eine „geordnete" und eine „ungeordnete" oder „thermische" Bewegung. Wir müssen den Sinn dieser Worte hier etwas anders präzisieren als in den Theorien der Brownschen Bewegung, die nur Ortsveränderungen, nicht auch Geschwindigkeitsaustausch zum Gegenstand haben. Wir haben jetzt durch die drei Ortskoordinaten $x_1 \ldots x_3$ und die drei Geschwindigkeitskoordinaten $x_4 \ldots x_6$ den Anfangszustand der Partikel vollständig festgelegt. Es gilt daher die ganze Anfangsgeschwindigkeit als „geordnete" und nur der während der Zeit Δt entstandene Rest als „thermische" Geschwindigkeit. Wir

[1]) Das wichtigste Beispiel eines anisotropen Plasmas ist ein Plasma im Magnetfeld. Aber auch Strömungen des Grundgases oder der anderen Ionenarten erzeugen Anisotropie.

zerlegen jetzt auch noch den als „geordnet" bezeichneten Teil in zwei Teile, nämlich in den allgemeinen Geschwindigkeitsmittelwert aller Teilchen an der Stelle $x_1 \ldots x_3$, den wir mit $\mathfrak{u}$ bezeichnen und der im üblichen Sinne des Wortes als „geordnet" gilt und den Rest $\mathfrak{v}$. Der Mittelwert von $\mathfrak{v}$ über alle Teilchen verschwindet also an jedem Ortspunkt. Indem wir Ableitungen nach der Zeit durch einen Punkt bezeichnen, setzen wir also

$$\dot{\bar{\xi}}_k = \mathfrak{u}_k + \mathfrak{v}_k \quad (k = 1, 2, 3). \tag{4}$$

Für die räumlichen Komponenten der Verschiebung setzen wir entsprechend an:

$$\xi_k = \bar{\xi}_k + x_k \quad (k = 1, 2, 3), \tag{5}$$

wo wir mit x_k im Anschluß an die üblichen Darstellungen die „thermische" oder zufällige Verschiebung bezeichnet haben[1]). Diese setzt sich aus einer großen Zahl von Verschiebungen zusammen, deren jede ebensogut positiv wie negativ sein kann. Darum wird, vorausgesetzt, daß die Beobachtungszeit Δt genügend lang ist, $\overline{x^3}$ mit Δt, $\overline{x^4}$ mit Δt^2 usw. ansteigen. Die ungeraden Mittelwerte verschwinden zwar bei „schiefen" Geschwindigkeitsverteilungen nicht in aller Strenge, ihr Einfluß ist aber unbedeutend. Wir können jetzt alle Verschiebungsmittelwerte formal anschreiben, wobei wir jedesmal mit der zweiten Potenz von Δt abbrechen:

$$\bar{\xi}_k = (u_k + v_k) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}\, u_k}{\mathrm{d}\, t} \Delta t^2 + \cdots \tag{6}$$

Entsprechend den verschiedenen Bedeutungen von u und v haben wir hier im zweiten Glied nur u berücksichtigt, denn v hat nur die Bedeutung einer (zusätzlichen) Anfangsgeschwindigkeit und ist keine Orts- oder Zeitfunktion. Die höheren Mittelwerte lauten entsprechend:

$$\left.\begin{aligned}
&\overline{\xi_k^2} = \overline{x_k^2} + (u_k + v_k)^2 \Delta t^2 + \frac{\mathrm{d}\, \overline{x_k^2}}{\mathrm{d}\, t} \Delta t + \cdots, \\
&\overline{\xi_k^3} = 3 (u_k + v_k) \overline{x_k^2} \Delta t + \cdots, \qquad (i, k = 1, 2, 3) \\
&\overline{\xi_k^4} = \overline{x_k^4}, + \cdots, \\
&\overline{\xi_i \xi_k} = (u_i + v_i)(u_k + v_k) \Delta t^2 + \overline{x_i x_k}, + \cdots
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Im isotropen Plasma verschwindet das letzte Glied. Im anisotropen Plasma (z. B. bei Anwesenheit eines magnetischen Feldes, in schiefer Lage zu den Koordinatenachsen) besteht dagegen im allgemeinen eine Kopplung zwischen x_i und x_k, so daß dieses auch von der Ordnung Δt wird.

[1]) x_k kommt also in den Gleichungen in zwei Bedeutungen vor, doch ist eine Verwechslung nicht zu befürchten, da die Verschiebungen, im Gegensatz zu den laufenden Koordinaten stets nur in Mittelwerten vorkommen.

Wir schreiben zunächst nur die Ortsaustauschglieder der Fokker-Planckschen Gleichung an. Wir erhalten diese aus (2), indem wir aus (6) und (7) nur die Glieder einsetzen, die vom ersten Grade in Δt sind. Diese (unvollständige) Gleichung ist:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{i,k} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} D_{ik}\, w - \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} (\mathfrak{u}_k + \mathfrak{v}_k)\, w \qquad (i,k = 1,2,3). \tag{8}$$

Hier bedeutet D_{ik} einen Tensor, den wir folgendermaßen definieren:

$$D_{ik} = \frac{\overline{x_i\, x_k}}{2 \cdot \Delta t}. \tag{9}$$

Dieser Tensor ist die Verallgemeinerung des Diffusionskoeffizienten im allgemeinen, anisotropen Plasma.

Wir könnten jetzt die Gleichung (8) sofort formal auf sechs Dimensionen übertragen, doch gehen wir besser schrittweise vor, um die physikalische Bedeutung klarer zu erkennen. Im Geschwindigkeitsraum tritt die Beschleunigung an Stelle der Geschwindigkeit. Auch diese können wir, ebenso wie vorhin die Geschwindigkeit, in drei Bestandteile zerlegen. Betrachten wir zunächst einmal alle Teilchen einer Art, mit der Ladung ε und der Masse m, die sich zur Zeit $t = 0$ an der Stelle $(x_1 x_2 x_3)$ befinden. Der allgemeine Mittelwert der Beschleunigung dieser Teilchen rührt von der makroskopischen Feldstärke her, die an dieser Stelle herrscht. Dieser ist also

$$\bar{\dot{\xi}}_k = \frac{\varepsilon}{m} \mathfrak{E}_k \qquad (k = 4,5,6), \tag{10}$$

wo wir durch das doppelte Mittelwertszeichen angedeutet haben, daß es sich um die Mittelbildung über alle Geschwindigkeiten handelt.

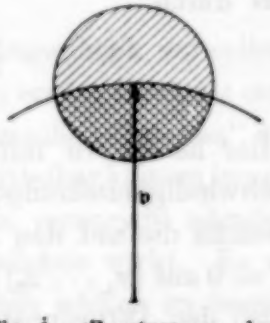


Fig. 1. Zerstreuung der Geschwindigkeitsvektoren in einer kurzen Beobachtungszeit.

Greifen wir aber jetzt Teilchen einer nach Größe und Richtung bestimmten Geschwindigkeit heraus, so können wir leicht einsehen, daß auf diese noch eine weitere mittlere Kraft wirken muß. Betrachten wir eine große Zahl, z. B. von Elektronen, die zur Zeit $t = 0$ alle den Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ haben (Fig. 1). Nehmen wir an (wie man zunächst wohl erwarten möchte), daß sich die Endpunkte dieser Vektoren, unter dem Einfluß des unregelmäßig fluktuierenden Mikrofeldes, das von den anderen Ladungsträgern herrührt, in der Zeit Δt kugelsymmetrisch zerstreut hätten. Dann hätte man aber nach der Zeit Δt in dem einfach schraffierten Gebiet außerhalb der Kugel mit dem Radius v mehr Elektronen als im doppelt

schraffierten Gebiet. Die Energie der Elektronen hätte also im Mittel zugenommen. Damit die Energieverteilung stationär bleiben kann, muß also während Δt eine Beschleunigung entgegen der ursprünglichen Geschwindigkeit gewirkt haben, also eine Bremskraft. Die entsprechende Feldstärke nennen wir g_v, womit wir andeuten, daß sie eine Funktion der Geschwindigkeit ist, und bezeichnen sie als „Gegenfeld"[1]). Ihre Ermittlung wird eine Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit bilden.

Das zunächst etwas paradox erscheinende Resultat, daß alle Elektronen dauernd unter dem Einfluß einer Bremskraft stehen und doch nicht zur Ruhe kommen, ist also eine unmittelbare Folge der endlichen Beobachtungszeit. Hindern wir das Elektron daran, seine Geschwindigkeit zu ändern, so steht es nur unter dem Einfluß der Bremskraft. Das Gegenfeld entspricht also dem Widerstand, den eine geradlinig mit konstanter Geschwindigkeit v durch das Plasma geführte geladene Partikel erfährt. Die mittlere Beschleunigung ist also:

$$\overline{\dot{\xi}_k} = \frac{\varepsilon}{m}(\mathfrak{E} - \mathfrak{g}_v) \qquad (k = 4, 5, 6). \tag{11}$$

Der Rest der Beschleunigung hat den Mittelwert Null, wir können ihn als vollständig ungeordnet betrachten.

Wir führen ferner in Analogie zu D_{ik} einen Tensor F_{ik} ein, der definiert ist durch

$$F_{ik} = \frac{m}{\varepsilon}\frac{\overline{\dot{x}_i \dot{x}_k}}{2 \cdot \Delta t} \qquad (k = 1, 2, 3). \tag{12}$$

Hier haben wir mit $\dot{x}_1$, $\dot{x}_2$, $\dot{x}_3$ die „ungeordneten" Änderungen der Geschwindigkeitskomponenten in den Richtungen x_1, x_2, x_3 bezeichnet, welche die mit den Anfangsgeschwindigkeiten $x_4 = u_1 + v_1$ usw. zur Zeit $t = 0$ aus $(x_1 \ldots x_6)$ startenden Teilchen in der Zeit Δt erfahren[2]). F_{ik} stellt also den Diffusionstensor im Geschwindigkeitsraum dar.

Beim Übergang auf sechs Dimensionen treten nach der allgemeinen Gleichung (2) auch gemischte Glieder auf, die eine Kombination von Geschwindigkeitsaustausch und Ortsaustausch darstellen, von der Form:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k}\overline{\xi_i \xi_k}\, w \qquad \begin{pmatrix} i = 1, 2, 3 \\ k = 4, 5, 6 \end{pmatrix}. \tag{13}$$

---

[1]) Im anisotropen Plasma ist $\mathfrak{g}_v$ nicht streng der Geschwindigkeit entgegen gerichtet.

[2]) Die von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{g}_v$ herrührenden „geordneten" Geschwindigkeitsänderungen würden zu $[\overline{\dot{x}_i \dot{x}_k}]$ einen Δt^2 proportionalen, also vernachlässigbaren Anteil liefern.

Zum Mittelwert $\overline{\xi_i \xi_k}$ könnte nur $x_i \cdot x_k$ einen Δt proportionalen Anteil beitragen. Dieser rührt aber von den ungeordneten Anteilen von Orts- und Geschwindigkeitsaustausch her, muß also verschwinden[1]).

Die allgemeine Gleichung der Plasmakinetik, die wir jetzt anschreiben können, entsteht also durch Zusammenziehung von zwei Gleichungen der Form (8):

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_1^3{}^{i,k} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} D_{ik} w - \sum_1^3{}^{k} \frac{\partial}{\partial x_k} (u_k + v_k) w + \frac{\varepsilon}{m} \left\{ \sum_4^6{}^{i,k} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial \mathfrak{v}_k} F_{ik} w - \sum_4^6{}^{k} \frac{\partial}{\partial x_k} (\mathfrak{E} - \mathfrak{g}_v)_k w \right\}. \quad (14)$$

In dieser allgemeinen Form stellt die Gleichung nur einen Rahmen dar, den wir jetzt ausfüllen müssen.

Die geordnete Geschwindigkeit u kann herrühren erstens vom elektrischen Feld $\mathfrak{E}$, das auf Teilchen der Art i wirkt, zweitens von Strömungen der anderen Teilchenarten, die auch die Teilchen der Art i zum Teil mitnehmen[2]). Wir betrachten hier nur die erste Ursache. In erster Näherung versuchen wir den Ansatz:

$$u_k = \sum_1^3{}^{i} \mu_{ki} \mathfrak{E}_i, \quad (15)$$

wo μ den „Beweglichkeitstensor" darstellt. Die μ_{ik} sind nur vom Ort abhängige Größen.

Bei diesem wichtigen Punkt müssen wir einen Augenblick verweilen. Die sehr naheliegende Gleichung (15) erscheint auf den ersten Blick als eine Verallgemeinerung des experimentell bestätigten „Ohmschen Gesetzes" der Ionenbewegung. In Wirklichkeit entspricht sie aber unmittelbar keinem jemals ausgeführten oder jemals ausführbaren Versuch. Sie entspricht nämlich dem Fall, daß eine Kraft $\varepsilon\mathfrak{E}$ nur auf *ein* einziges Teilchen wirkt. Es ist aber unmöglich, eine elektrische Kraft auf ein Teilchen wirken zu lassen, das nicht auf alle benachbarten gleichartigen Teilchen ebenso wirken würde. Die Beweglichkeit μ ist also eine reine Fiktion, sie erweist sich aber als eine sehr nützliche Rechengröße[3]).

---

[1]) Würde z. B. $[\overline{x_1 \dot{x}_1}]$ nicht verschwinden, so hieße das, daß Teilchen, die etwa in der Richtung x_1 einen zufälligen Schritt tun, in dieser Richtung beschleunigt werden. Es würde also ein Teil der ungeordneten Energie spontan in geordnete Bewegung umgesetzt werden, was dem zweiten Hauptsatz widerspricht.

[2]) Analog z. B. den „elektrophoretischen" Kräften in der Debye-Hückelschen Theorie.

[3]) Eine mittelbare Kontrolle ergibt sich z. B. durch die Relaxationsschicht einer ebenen Sonde, die wir an anderer Stelle mitteilen.

Eine zweite Bemerkung betrifft die Unabhängigkeit von μ von der thermischen Geschwindigkeit v. Dies folgt ja aus der Definition von $\mathfrak{u}$, als allgemeiner Mittelwert über alle Geschwindigkeiten von Teilchen in einem Raumpunkt. Wir sind aber gewohnt, in den Theorien der Ionenbeweglichkeit, wie z. B. der Langevinschen, eine Korrelation zwischen μ und v zu beachten. Es fragt sich, ob hierin nicht ein Verzicht der Theorie auf die Beschreibung von wesentlichen Erscheinungen enthalten ist? Wir können dies verneinen, indem wir ein Ergebnis aus dem zweiten Teil der Arbeit vorwegnehmen. Die Beweglichkeit μ können wir nur definieren für Beobachtungszeiten, die im Mittel mehrere Änderungen des Bewegungssinnes enthalten. Nun zeigt sich aber, daß im Langmuirschen Plasma die Relaxationszeit der Maxwellverteilung stets in der Größenordnung von nur etwa 3 bis 5 Umkehrzeiten liegt. Bei der Bewegung von Elektronen durch Gase ohne Elektronenaffinität behält dagegen das Elektron seine Geschwindigkeit über sehr viele Zusammenstöße fast unverändert. Die Korrelation zwischen μ und v, die dort sehr wichtig ist, hat also im Langmuirschen Plasma so gut wie keinen Sinn.

3. Die Grundgleichung des isotropen Plasmas. Wir beschränken uns in dieser Arbeit weiterhin auf das isotrope Plasma, schließen also Magnetfelder und Strömungen der anderen Teilchenarten vorläufig aus[1]). Damit werden aus den Tensoren D, F und μ Skalare und das Gegenfeld $\mathfrak{g}_v$ ist immer der thermischen Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ genau entgegengerichtet. Wir definieren also einen Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{\overline{x^2}}{2 \cdot \Delta t}, \tag{16}$$

den wir bei den Anwendungen als nahezu ortsunabhängig betrachten werden[2]), ferner den Diffusionskoeffizienten im v-Raum:

$$F = \frac{m}{\varepsilon} \cdot \frac{\overline{\dot{x}^2}}{2 \cdot \Delta t} \tag{17}$$

---

[1]) Wir verstehen unter Anisotropie richtungsabhängige Volumenbedingungen. Die Geschwindigkeitsverteilung kann infolge von Randbedingungen oder Anfangsbedingungen recht wohl anisotrop sein.

[2]) Streng genommen existiert auch im isotropen Plasma kein eigentlicher Diffusionskoeffizient, denn die Diffusionsströmung ist nicht $D \cdot$ grad w, sondern grad $D \cdot w$, es ist also korrekter statt von einem Diffusionskoeffizienten nach Art einer Leitfähigkeit von einem Diffusionspotential $D \cdot w$ zu reden.

und den Beweglichkeitskoeffizienten μ. Damit wird die kinetische Grundgleichung des isotropen Plasmas:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \operatorname{div}[D \operatorname{grad} w - (\mu \cdot \mathfrak{E} + \mathfrak{v})\, w] + \frac{\varepsilon}{m} \operatorname{div}^*[\operatorname{grad}^* F \cdot w - (\mathfrak{E}^* - \mathfrak{g}_v)\, w]. \tag{18}$$

Hier haben wir Operatoren und Vektoren im v-Raum durch einen Stern kenntlich gemacht. Bei $\mathfrak{g}_v$ ist diese Kennzeichnung entbehrlich, denn $\mathfrak{g}_v$ kommt nur im v-Raum vor.

Von den vier unbekannten Funktionen D, μ, F und g_v können wir im Falle eines „wenig gestörten" Plasmas zwei eliminieren. Analog wie Einstein die Boltzmannsche Verteilung als stationäre Lösung der Differentialgleichung der Brownschen Bewegung postuliert hat, müssen wir fordern, daß sich in einem während einer genügend langen Zeit ungestörtem Plasma schließlich die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung ausbildet. Wir setzen also

$$w = w_e = e^{-\frac{\frac{1}{2} m v^2 + \varepsilon \psi}{k T}}. \tag{19}$$

Hier bedeutet ψ das elektrostatische Potential, aus dem $\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \psi$ folgt. Dies ergibt in (18) eingesetzt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} \operatorname{div}\left[\frac{\varepsilon D}{k T} - \mu\right] \mathfrak{E} \cdot e^{-\frac{\varepsilon \psi}{k T}} \\ &+ \frac{\varepsilon}{m} e^{-\frac{\varepsilon \psi}{k T}} \operatorname{div}^*\left[\operatorname{grad}^* F - \frac{m \mathfrak{v}^*}{k T} + \mathfrak{g}_v\right] e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} \\ &- e^{-\frac{\frac{1}{2} m v^2 + \varepsilon \psi}{k T}} \cdot \frac{\varepsilon}{k T}[\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{E} - \mathfrak{v}^* \mathfrak{E}^*] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Das letzte Glied fällt heraus[1]). Die Nullsetzung der ersten beiden Glieder führt auf die Bedingung

$$\mu = \frac{\varepsilon D}{k T}, \tag{21}$$

also auf die Einsteinsche Gleichung für die Beweglichkeit und auf die entsprechende Bedingung für den v-Raum:

$$\frac{\mathrm{d} F}{\mathrm{d} v} - \frac{m v}{k T} F + g_v = 0. \tag{22}$$

[1]) Die Gleichung (21) drückt das Boltzmannsche Prinzip für den Ortsraum, die Gleichung (22) die Maxwellverteilung für den v-Raum aus. Mit (20) haben wir also das Maxwell-Boltzmannsche Prinzip aus den beiden Teilprinzipien abgeleitet.

Dies ist eine gewöhnliche Differentialgleichung, denn $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{g}_v$ liegen in einer Richtung. F hängt also auch nur von v ab. Die allgemeine Lösung von (22) ist, wenn wir beachten, daß F für $v \to \infty$ verschwinden muß, da unendlich schnelle Partikel im Plasma keine Kräfte erfahren:

$$F(v) = e^{\frac{m v^2}{2kT}} \int_v^\infty g_v \, e^{-\frac{m v^2}{2kT}} \, \mathrm{d}\, v. \tag{23}$$

Wir haben also nur noch eine unbekannte Funktion und eine unbekannte Konstante zu berechnen. Wir wählen zur Berechnung D und g_v, da sich dies am einfachsten durchführen läßt und ermitteln aus diesen μ und F mit Hilfe der Beziehungen (21) und (23).

Auch μ und g_v sind aber nicht ganz unabhängig voneinander. Zwischen der mittleren Geschwindigkeit, die ein Teilchen unter der Einwirkung einer konstanten Kraft erhält und der mittleren Bremskraft, die ein mit gegebener Geschwindigkeit durch das Plasma gezogenes Teilchen erfährt, besteht offenbar noch eine Mittelwertsbeziehung.

Betrachten wir eine große Zahl von Teilchen im Maxwell-Boltzmannschen Gleichgewicht. Auf die Teilchen, die zu irgendeiner Zeit die Geschwindigkeit v mit der Komponente v_x in Richtung des elektrischen Feldes E haben, wirkt in dieser Richtung im Mittel das Gegenfeld $\frac{v_x}{v} g_v$. Dies muß im Mittel die Feldstärke E gerade kompensieren, denn die mittlere kinetische Energie der Teilchen bleibt ja in der Maxwell-Boltzmann-Verteilung unverändert, unabhängig vom Ort[1]). Es ist also

$$E_x = \overline{v_x \left(\frac{g_v}{v}\right)}. \tag{24}$$

Benutzen wir jetzt wieder den Umstand, daß im Plasma keine Korrelation zwischen v_x und v besteht, so ergibt sich

$$E_x = \overline{v_x \left(\frac{g_v}{v}\right)} = \overline{v_x} \left(\overline{\frac{g_v}{v}}\right) = \mu \, E_x \left(\overline{\frac{g_v}{v}}\right) \tag{25}$$

oder

$$\frac{1}{\mu} = \left(\overline{\frac{g_v}{v}}\right). \tag{26}$$

Diese Beziehung wird uns später bei der Berechnung von g_v gute Dienste leisten.

---

[1]) Auch im Falle eines Plasmas im magnetischen Feld genügt das Postulat der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, um die Berechnung von μ auf D_{ik} und von F_{ik} auf g_v zurückzuführen.

Wir müssen jetzt noch an die kinetische Plasmagleichung (18) einige Bemerkungen knüpfen. (18) zusammen mit den Beziehungen (21) und (23) gestattet die Berechnung von Plasmaproblemen, in denen wir es mit „kleinen Störungen" zu tun haben. Um diesen Begriff etwas zu präzisieren, nehmen wir an, daß wir die Verteilungsfunktion in jedem Raumpunkt in eine Maxwellsche Verteilung (Grundfunktion) und eine überlagerte Störung zerlegt hätten. Wir können die Störung dann sicher als „klein" ansehen, wenn die Zerlegung sich so vornehmen läßt, daß die Störungsfunktion in jedem Geschwindigkeitsbereich klein ist gegen die Grundfunktion. Dies ist der Fall im eigentlichen Lichtbogenplasma (mit Ausschluß der „Schichten") und im Sternplasma. Es gibt aber auch Fälle, wo zwar die Gleichung (18) formal noch gilt, aber ohne die Beziehungen (21) und (23). Dies ist der Fall, wenn zwar die gesamte Störung klein ist, wenn aber in einzelnen Geschwindigkeitsbereichen die Störung groß ist gegen die Grundfunktion. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist das „scattering"-Problem schneller Elektronenstrahlen in einem Plasma[1]).

Über die prinzipiellen Grenzen der Einsteinschen Betrachtungsweise müssen wir uns hier aus Raummangel nur auf einige Bemerkungen beschränken. Die Fokker-Plancksche Gleichung ist aus der allgemeinen Gleichung (2) durch Vernachlässigung aller Glieder zweiten und höheren Grades in Δt entstanden. Eine Diskussion der zweiten Näherung führt zu folgendem Ergebnis: Die Beobachtungszeit Δt muß so kurz gewählt werden können, daß die Teilchen sich während dieser Zeit weder durch ihre geordnete, noch durch ihre ungeordnete Bewegung von ihrem Ausgangspunkt $(x_1 \ldots x_6)$ nach Stellen begeben können, in denen w einen vom Ausgangswert wesentlich verschiedenen Wert besitzt. Mit anderen Worten, die Teilchen sollen während der Beobachtungszeit den Bereich nicht merklich verlassen, in dem ihre Verteilung als annähernd homogen angesehen werden kann. Dies ergibt eine obere Grenze für die Beobachtungszeit Δt.

Eine untere Grenze für Δt ergibt sich aus der Forderung, daß Δt lang genug sein muß, damit D und F von Δt merklich unabhängig werden, damit also der Begriff „Diffusion" überhaupt einen Sinn erhält. Diese Forderung führt auf sehr verschieden lange Mindestbeobachtungszeiten für den Ortsraum und den v-Raum. D hat einen Sinn, wenn ein Teilchen während der Beobachtungszeit Δt seinen Bewegungssinn mehrfach umkehrt. Diese Bedingung können wir anschaulich machen, indem wir die Flugstrecke der Teilchen betrachten, die auf der (gekrümmten) Bahn während

[1]) Besondere Veröffentlichung in Vorbereitung.

der Umkehrzeit zurückgelegt wird. Im zweiten Teil dieser Arbeit ergibt sich diese für Elektronen in einem typischen Niederdrucklichtbogen mit $n = 10^{11}/\text{cm}^3$, $T_- = 10000^0$ von der Größenordnung eines Millimeters. Dies ist ein Analogon zur „freien Weglänge" in gewöhnlichen Gasen und wir müssen auf räumliche Details verzichten, die unter dieser Größenordnung liegen. Anders die Bedingung für F. Diese entspricht einer mehrmaligen Umkehr der Beschleunigung, also mehrfachem Richtungswechsel des Mikrofeldes. Die mittlere Periode der Fluktuation des Mikrofeldes[1]) entspricht aber im gleichen Beispiel höchstens einer Wegstrecke von einigen tausendstel Millimetern. Wir können also Geschwindigkeitsausgleichvorgänge im Plasma bis zu ungleich feineren zeitlichen Details verfolgen als die räumlichen Vorgänge. Im allgemeinen Fall, nämlich bei Geschwindigkeitsausgleichvorgängen in einem räumlich inhomogenen Gebiet müssen wir uns aber mit der Beobachtungszeit nach dem Kriterium der räumlichen Vorgänge richten. Bei solchen Anwendungen[2]) streifen wir dann schon recht knapp an die Gültigkeitsgrenzen der Einsteinschen Betrachtungsweise.

4. Die Ausbildungsgeschwindigkeit der Maxwellverteilung. Als erstes Beispiel für die Anwendung der Plasmagleichung untersuchen wir die Ausbildung der Maxwellverteilung in einem räumlich homogenen Plasma, ohne elektrisches Feld. In diesem Spezialfall lautet die Grundgleichung:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\varepsilon}{m} \operatorname{div}^* [\operatorname{grad}^* F w + \mathfrak{g}_v w]. \tag{27}$$

Wir weisen zunächst nach, daß sich aus jeder beliebigen Anfangsverteilung die Maxwellverteilung ausbilden muß. Wir führen den Beweis nach Art des Eindeutigkeitsbeweises der Wärmeleitungsgleichung, der ja (27) nahe verwandt ist. Wir setzen also

$$w = w_0 f = e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} \cdot f. \tag{28}$$

Dann reduziert sich (27) auf

$$w_0 \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\varepsilon}{m} \operatorname{div}^* F w_0 \operatorname{grad}^* f. \tag{29}$$

Mit f multipliziert und umgeformt:

$$w_0 f \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\varepsilon}{m} [\operatorname{div}^* w_0 f \cdot F \cdot \operatorname{grad}^* f - F w_0 \operatorname{grad}^2 f]. \tag{30}$$

[1]) Siehe die Schätzungen von I. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 627, 1928.

[2]) Ein Beispiel hierfür ist die Relaxationsschicht an einer ebenen Sonde, die sich gerade in der Größenordnung der freien Weglänge ergibt.

Integrieren wir dies über den ganzen unendlichen v-Raum, so verschwindet nach dem Gaußschen Satz das erste Glied auf der rechten Seite für jedes f das für $v \to \infty$ endlich bleibt, oder schwächer unendlich wird als $1/v\sqrt{w_0}$. Dann ergibt sich

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int w_0 f^2 \,\mathrm{d}\tau = -\frac{\varepsilon}{m}\int F w_0 \,\mathrm{grad}^2 f \cdot \mathrm{d}\tau. \tag{31}$$

Das heißt soviel, daß das stets positive Integral links solange monoton abnehmen muß, bis nicht grad f überall verschwindet. Dann ist aber f eine Konstante geworden, es hat sich also die Maxwellverteilung ausgebildet.

Wir untersuchen nun die Geschwindigkeit, mit der sich dieser Vorgang abspielt. Da die Funktion g_v vorläufig unbekannt ist, führen wir die Integration der Gleichung nicht vollständig durch, sondern begnügen uns damit, den Vorgang während einer kurzen Zeit zu verfolgen. Die so erhaltenen Ergebnisse geben uns einen besseren allgemeinen Überblick als eine vollständige Rechnung mit einem speziellen Ansatz für g_v.

Wir beschränken uns auf kugelsymmetrische (anisotrope) Störungen der Maxwellverteilung. Symmetriestörungen bieten nichts prinzipiell Neues. Wir schreiben also (27) in der Form.

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\varepsilon}{m}\left(\frac{\partial}{\partial v} + \frac{2}{v}\right)\left(\frac{\partial}{\partial v} F w + g_v w\right). \tag{32}$$

Statt w führen wir ein die Strömung $S(v)$, die in der Richtung nach innen durch die Kugeloberfläche vom Radius v geht:

$$S = 4\pi v^2 \frac{\varepsilon}{m}\left[\frac{\partial}{\partial v} F w + g_v w\right]. \tag{33}$$

Dann ergibt sich aus (27) unter Beachtung von (23) die Gleichung für S:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v^2} + \left(\frac{m v}{k T} - \frac{2}{v}\right)\frac{\partial S}{\partial v} - \frac{m}{\varepsilon \cdot F}\frac{\partial S}{\partial t} = 0. \tag{34}$$

Führen wir statt v eine dimensionslose Variable ξ ein:

$$\xi = v\sqrt{\frac{m}{2kT}}. \tag{35}$$

In dieser ausgedrückt, lautet die Gleichung für S, wenn wir Differentiationen nach ξ mit $'$ bezeichnen:

$$S'' + 2\left(\xi - \frac{1}{\xi}\right)S' - 2\frac{kT}{\varepsilon F}\frac{\partial S}{\partial t} = 0. \tag{36}$$

Wir machen jetzt für $S(\xi, t)$ einen Ansatz, der für alle ξ gelten soll, aber nur für eine kurze Zeitdauer, in der Form

$$S = e^{-\xi^2} \cdot \xi \cdot z(\xi)\, e^{-\frac{\varepsilon F}{kT}\left(\lambda + \frac{n}{\xi^2}\right)t}. \tag{37}$$

Dann ergibt sich für $z(\xi)$ die gewöhnliche Differentialgleichung

$$z'' - 2\xi z' + 2\left(\lambda + 1 + \frac{\mu - 1}{\xi^2}\right) z = 0. \tag{38}$$

Wir setzen $\mu = 1$ und vergleichen dies mit der Differentialgleichung für das n-te Hermitesche Polynom:

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2n H_n = 0. \tag{39}$$

Der Vergleich ergibt:

$$z(\xi) = H_n(\xi), \quad n = \lambda + 1. \tag{40}$$

Die gesuchte „Momentanlösung" von (34) ist also

$$S(v, t) = e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v \cdot H_n\left(v \cdot \sqrt{\frac{m}{2kT}}\right) e^{-\frac{\varepsilon F}{kT}\left(n + \frac{2kT}{m v^2}\right)t}. \tag{41}$$

n schreitet nach ganzen positiven Zahlen fort. Der kleinste Wert von n ist 1, denn S muß für $v \to 0$ mindestens mit v^2 verschwinden.

Wir können jetzt die gestellte Aufgabe allgemein lösen. Es sei der Zustand im Augenblick $t = 0$, und damit auch $S(v, 0)$ beliebig vorgegeben. S muß nur für $v \to 0$ mindestens mit v^2 und für $v \to \infty$ wie $e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^N$ verschwinden, wo N eine beliebige positive Zahl ist. Dann können wir $S(v, 0)$ in eine Reihe von Funktionen der Form (41) entwickeln. Für $t = 0$ wird der die Zeit enthaltende Exponentialausdruck gleich 1, wir setzen also:

$$e^{\frac{m v^2}{2kT}} \frac{S(v, 0)}{v} = \sum_1^\infty a_n H_n\left(v \sqrt{\frac{m}{2kT}}\right). \tag{42}$$

Diese Entwicklung läßt sich infolge der bekannten Orthogonalitätseigenschaft der Hermiteschen Polynome stets auch praktisch durchführen.

Verfolgen wir jetzt den Vorgang während einer kurzen Zeit, so sehen wir, daß jede der „Eigenfunktionen" (41) an der Stelle v mit einer Zeitkonstante abklingt, die gegeben ist durch

$$\vartheta_n = \frac{kT}{\varepsilon F\left(n + \frac{2kT}{m v^2}\right)}. \tag{43}$$

In dieser Folge der Zeitkonstanten ist, an jeder Stelle v, die größte die für $n = 1$. Wir vergrößern diese noch etwas, indem wir den Summanden $2kT/mv^2$ im Nenner fortlassen[1]). Wir können dann den Satz aussprechen:

[1]) Für große Geschwindigkeiten, die in unseren späteren Mittelwertsbildungen die größte Rolle spielen, verschwindet dieser Summand. Für die mittlere quadratische Geschwindigkeit hat er den Wert 2/3.

Jede beliebige Störung der Maxwellverteilung läßt sich in Komponenten auflösen, deren jede während einer kurzen Zeit mit einer Geschwindigkeit abklingt, die größer ist als der Zeitkonstanten

$$\vartheta = \frac{kT}{\varepsilon F(v)} \tag{44}$$

entsprechend. ϑ können wir daher als obere Grenze der Relaxationszeiten, oder als Relaxationszeit schlechthin ansehen.

Da $F(v)$ von der Geschwindigkeit v abhängt, so deformieren sich die Eigenfunktionen (41) während ihres Abklingens. Man müßte also streng genommen die Entwicklung (42) schon nach einer kurzen Zeit wiederholen und würde dann etwas veränderte Koeffizienten a_n finden. Darum hat auch der eben ausgesprochene Satz nicht etwa die Bedeutung, daß die Störung an jeder Stelle v monoton abnehmen muß. Da sie aber nach der Ableitung des vorhergehenden Abschnitts letzten Endes verschwinden muß, so können wir unsere Lösung (41) und (42) in vielen Fällen als brauchbare Näherungslösung ansehen.

Für große Geschwindigkeiten wird nach (124), im zweiten Teil dieser Arbeit, angenähert $F = kTg_v/mv$. Die Relaxationszeit wird also angenähert

$$\vartheta = \frac{mv}{\varepsilon g_v}. \tag{45}$$

Schreiben wir dies

$$\vartheta = 2\,\frac{\frac{1}{2}mv^2}{\varepsilon g_v v}, \tag{46}$$

so erkennen wir, daß dies genau die Zeit ist, in der ein Teilchen mit der Geschwindigkeit v in einem homogenen Gegenfeld g_v seine kinetische Energie vollständig verlieren würde[1]).

II. Die Bewegung einzelner Ladungsträger im Plasma.

1. Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit von Elektronen. Nach der bekannten Einsteinschen Beziehung, deren Ableitung wir im ersten Teil der Arbeit gegeben haben, kann man den Diffusionskoeffizienten D auf das Streuungsquadrat der Teilchen in der Zeit Δt zurückführen:

$$D = \frac{\overline{x^2}}{2 \cdot \Delta t} \tag{16}$$

[1]) Wenden wir diesen, nach dem Gesagten nur näherungsweise gültigen Ausdruck auf ein Elektron mittlerer thermischer Geschwindigkeit an, so erhalten wir das $4/\pi$-fache der in unserer ersten Arbeit auf ganz anderem Wege definierten und berechneten Relaxationszeit.

Δt muß genügend lang gewählt werden, damit D von Δt unabhängig wird. In gewöhnlichen Gasen muß Δt bekanntlich eine größere Zahl von Zusammenstößen umfassen. Diese Bedingung können wir konsequent auf das Plasma übertragen, indem wir fordern, daß ein Elektron in der Zeit Δt seinen Bewegungssinn in der X-Richtung im Mittel mehrfach ändern soll. Nennen wir $\bar{\tau}$ die mittlere Zeit, in der ein Elektron seinen Fortschreitungssinn in der X-Richtung beibehält, so muß also sein

$$\Delta t \gg \bar{\tau}. \tag{47}$$

Das Streuungsquadrat $\overline{x^2}/2 \cdot \Delta t$ können wir nun im Plasma direkt auf folgende Weise berechnen: Wir betrachten die thermische Bewegung eines Elektrons während einer im Sinne von (47) „langen" Zeit Δt. Dann ist

$$x = \int_0^{\Delta t} v_x \,\mathrm{d}t = \sum_0^{\Delta t} \int^{\tau} v_x \,\mathrm{d}t \tag{48}$$

und

$$x^2 = \sum_0^{\Delta t} \Big[\int^{\tau} v_x \,\mathrm{d}t\Big]^2 + \sum_i \sum_k \int^{\tau_i} v_x \,\mathrm{d}t \cdot \int^{\tau_k} v_x \,\mathrm{d}t. \tag{49}$$

Bei der Mittelwertsbildung verschwindet das zweite Glied in (49).

Der Wert von $\overline{x^2}$ wird nun wesentlich davon abhängen, wie sich die Geschwindigkeit v des Elektrons während der Perioden τ verhalten hat. Mit anderen Worten, $\overline{x^2}$ hängt ab vom Verhältnis mittlere Umkehrzeit $\bar{\tau}$ zur mittleren Relaxationszeit $\bar{\vartheta}$. Da wir diesen Wert von vornherein nicht kennen, machen wir darüber zwei extreme Annahmen: Wir nehmen an für $\bar{\tau}/\bar{\vartheta}$ einmal Null und einmal Unendlich. Wir werden später entscheiden können, welche Annahme den wirklichen Verhältnissen besser gerecht wird.

a) Umkehrzeit kurz gegen Relaxationszeit. $\bar{\tau}/\bar{\vartheta} \ll 1$. Der Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ ändert also seine Richtung sehr viel schneller als seine Größe. Dann ist

$$\int^{\tau} v_x \,\mathrm{d}t = \tau \cdot \bar{v}_{x\tau} = \tau \cdot v \cdot \overline{\cos \vartheta_\tau} \tag{50}$$

wo $\overline{v_{x\tau}}$ den Mittelwert von v_x und $\overline{\cos \vartheta_\tau}$ den Mittelwert von $\cos \vartheta$ während der einzelnen Periode τ bedeuten. Wir haben also

$$\overline{x^2} = \overline{\sum \cos^2 \vartheta_\tau \, v^2 \tau^2} = N \cdot \overline{\left[\cos^2 \vartheta_\tau \cdot v^2 \tau^2\right]}, \tag{51}$$

wo N gegeben ist durch die Bedingung, daß die Summe der τ gleich Δt ist:

$$\sum \tau = N \bar{\tau} = \Delta t, \tag{52}$$

also

$$D = \frac{\overline{x^2}}{2\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\overline{\left(\cos^2 \vartheta_\tau \, v^2 \cdot \tau^2\right)}}{\bar{\tau}} \tag{53}$$

Es ist klar, daß zwischen $\overline{\cos\vartheta_\tau}$ und τ eine Korrelation bestehen muß, in dem Sinne, daß zu besonders kleinen τ auch besonders kleine $\overline{\cos\vartheta_\tau}$ gehören. Für große τ muß sich aber $\overline{\cos^2\vartheta_\tau}$ dem allgemeinen Mittelwert $1/3$ nähern. Da aber kleine τ^2 zur Summe (51) wenig beitragen und der $\mathfrak{v}$-Vektor bereits für mittlere τ die Möglichkeit hat, die ganze Halbkugel zu bestreichen, so lassen wir die Korrelation außer acht und setzen allgemein

$$\overline{\cos^2\vartheta_\tau} = \frac{1}{3}. \tag{54}$$

Dann wird, wenn wir mit dem Index a hervorheben, daß sich der Wert auf die Annahme a) bezieht:

$$D_a = \frac{1}{6}\,\frac{\overline{(v\tau)^2}}{\tau}. \tag{55}$$

Um dies auszuwerten, müssen wir die Korrelation zwischen v und τ beachten, die wir allgemein in folgender Form ansetzen:

$$\tau = \tau(v) + \tau'. \tag{56}$$

Hier bedeutet $\tau(v)$ den Mittelwert von τ bei festgehaltenem v und τ' die zufällige Abweichung im Einzelfall. Es ist also $\overline{\tau'} = 0$. Die Abhängigkeit $\tau(v)$ erhalten wir durch folgende Betrachtung (Fig. 2). Wir denken uns alle $\mathfrak{v}$-Vektoren der Teilchen mit der Geschwindigkeit v von einem Mittelpunkt 0 aus aufgetragen. Die Endpunkte der Vektoren bedecken dann die Kugel mit dem Radius v gleichmäßig dicht und bewegen sich mit einer mittleren Geschwindigkeit $\overline{\dot{v}_{xy}}$ regellos durcheinander, wie die Moleküle eines zweidimensionalen Gases. $\overline{\dot{v}_{xy}}$ bedeutet die mittlere Komponente der Beschleunigung $\dot{\mathfrak{v}}$ in irgendeiner Ebene, z. B. XY. In einer sehr kurzen Zeit dt wechselt nun der Bruchteil aller Teilchen seinen Fortschreitungssinn in der X-Richtung, dessen $\mathfrak{v}$-Vektoren unterdessen die Ebene $X = 0$ passieren. Dieser Bruchteil ist

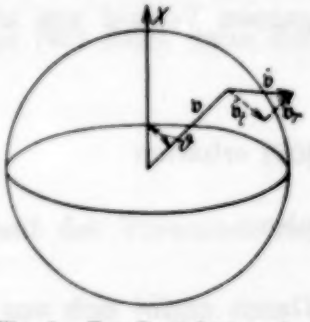


Fig. 2. Zur Berechnung der mittleren Umkehrzeit des Bewegungssinnes.

$$\frac{dt}{\tau} = \frac{1}{2}\,\frac{|\overline{\dot{v}_x}|}{v}\,dt. \tag{57}$$

Hier bedeutet $|\overline{\dot{v}_x}|$ den absoluten Mittelwert der X-Komponente von $\dot{\mathfrak{v}}$. Bei Isotropie ist dies gleich der Hälfte von $\bar{\dot{v}}$, dem Mittelwert des Beschleuni-

gungsvektors[1]). Diese hängt aber mit dem Mittelwert $\bar{g}$ der Mikrofeldstärke[2]) folgendermaßen zusammen:

$$\bar{v} = \frac{\varepsilon}{m}\,\bar{g}. \tag{58}$$

Also ist

$$\tau(v) = 4\,\frac{m}{\varepsilon}\,\frac{v}{\bar{g}}. \tag{59}$$

Wir nehmen vorweg, daß $\bar{g}$ nicht merklich von v abhängt. Darum haben wir in (55) die gesuchte Korrelation zwischen τ und v bereits gefunden. Der Zähler von (55) wird

$$\overline{(v\tau)^2} = \overline{[v\tau(v)]^2} + \overline{v^2\tau'^2}. \tag{60}$$

Um das zweite Glied in (60) zu berechnen, müßten wir die Wahrscheinlichkeitsfunktion $w(\tau)\,\mathrm{d}\tau$ für τ kennen. Wir können aber, ohne ins Einzelne zu gehen, wenigstens das asymptotische Verhalten dieser Funktion für große τ angeben. Wenn τ lang ist, wenn also der Vektor schon lange auf einer Seite des Äquators herumgeirrt ist, so muß die Wahrscheinlichkeit einer Äquatorpassage von τ unabhängig werden. $w(\tau)$ muß sich also einer Exponentialfunktion anschmiegen. Nur für kleine τ muß $w(\tau)$ größer werden, als dem Exponentialgesetz entspricht. Die kleinen τ^2 spielen aber bei der Mittelwertsbildung keine große Rolle, darum setzen wir für den ganzen Verlauf von $w(\tau)$ die Exponentialfunktion an:

$$w(\tau)\,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{\bar{\tau}}\,e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}\,\mathrm{d}\tau \tag{61}$$

und erhalten

$$\overline{\tau^2} = 2\,(\bar{\tau})^2, \tag{62}$$

also

$$\overline{\tau'^2} = (\bar{\tau})^2 = \tau(v)^2. \tag{63}$$

Damit ergibt sich aus (60) und (63):

$$\overline{(v\tau)^2} = \overline{[v\tau(v)]^2} + \overline{v^2\tau'^2} = \overline{[v\tau(v)]^2} + \overline{v^2}\,\overline{\tau'^2} = 2\,\overline{[v\tau(v)]^2}. \tag{64}$$

Der erste Mittelwertsstrich bedeutet hier Mittelung über Teilchen einer Geschwindigkeit, der zweite Mittelung über alle Geschwindigkeiten. Damit ergibt sich aus (55), (59) und (64)

$$D_a = \frac{4}{3}\,\frac{m}{\varepsilon}\,\frac{1}{\bar{g}}\,\frac{\overline{v^4}}{\bar{v}}. \tag{65}$$

---

[1]) Man beweist leicht, daß ein Teilchen zwischen zwei Äquatorpassagen im Mittel den Winkel π auf der Kugeloberfläche durchläuft.

[2]) Über das Mikrofeld siehe I. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Amer. 1928 und D. Gábor, l. c.

Bei Maxwellscher Verteilung ist nun $\overline{v^4} = 5/3 \cdot (\overline{v^2})^2$ und $\bar{v} = \sqrt{8/3 \cdot \pi v^2}$, also

$$D_a = \frac{5}{2} \pi \frac{kT}{\varepsilon \bar{g}} \bar{v} = 10 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{(kT)^{3/2}}{\varepsilon \cdot \sqrt{m}\, \bar{g}}. \tag{66}$$

Wir brauchen also nur noch den mittleren Vektor der Mikrofeldstärke im Plasma, $\bar{g}$. Dieser ist zuerst von Langmuir angegeben worden. Die Rechnung zeigt, daß $\bar{g}$ außerordentlich unempfindlich ist gegen die Feinheiten der Trägerkonfiguration. Die Debyesche Ladungswolke hat auf den Wert fast keinen Einfluß. Darum ist $\bar{g}$ unabhängig von der Elektronentemperatur und hat für Elektronen und Ionen die gleiche Größe[1]):

$$\bar{g} = 12{,}2\, \varepsilon \cdot n^{2/3} \text{ CGS}. \tag{67}$$

Der von uns berechnete Zahlenfaktor 12,2 ist etwas kleiner (um 11%) als der von Langmuir angegebene. (67) kann in der für die Zahlenrechnung bequemen Form geschrieben werden:

$$\bar{g}^* = 8{,}0 \cdot \left(\frac{n}{10^{16}}\right)^{2/3} \text{Volt/cm}. \tag{68}$$

Setzen wir dies in (66) ein, so ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten der Elektronen der Wert

$$D_a = 5{,}0 \cdot 10^7 \left(\frac{T_-}{10^4}\right)^{3/2} \left(\frac{n}{10^{16}}\right)^{-2/3} \text{cm}^2/\text{sec}. \tag{69}$$

Aus der Einsteinschen Relation (21) und aus (66) folgt dann der Wert der Elektronenbeweglichkeit:

$$\mu_a = \frac{\varepsilon D}{kT} = \frac{5}{2} \pi \frac{\bar{v}}{\bar{g}}. \tag{70}$$

Die Rechnungen in diesem Abschnitt fußten auf der Voraussetzung $\bar{\tau}/\bar{\theta} \ll 1$.

---

[1]) Wegen Raummangel können wir hier die Berechnung von $\bar{g}$ nicht mitteilen. Wir verweisen auf I. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 627, 1928. Dort wird $\bar{g}$ berechnet, indem zuerst der Einfluß des innersten Elektrons durch Mittelung über alle Lagen innerhalb der Kugel, die im Mittel ein Elektron enthält, berechnet wird, den Einfluß der anderen Elektronen gibt Langmuir zu 10,3% an. (Die Rechnung wird auch dort nicht mitgeteilt.) Wir haben den Beitrag des innersten Elektrons durch Mittelung über alle Lagen im ganzen Raum berechnet, unter Beachtung der Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich kein Elektron dem Zentrum noch näher befinden soll und erhalten einen im Verhältnis $\Gamma(4/3) = 0{,}8933$ zu 1, also um rund 11% kleineren Wert als Langmuir. Dagegen haben wir den Einfluß der äußeren Elektronen ebenfalls zu 10,3% berechnet. Die Formel erfährt noch eine Erweiterung um $2^2/_3 = 1{,}588$, da Ionen und Elektronen sich an $\bar{g}$ gleichmäßig beteiligen. Die Fehlermöglichkeit der Rechnung haben wir für typische Bogenplasmen auf etwa 2,5% abgeschätzt.

b) Umkehrzeit lang gegen Relaxationszeit. $\bar{\tau}/\bar{\vartheta} \gg 1$. Der Geschwindigkeitsvektor v ändert seine Größe viel schneller als seine Richtung.

Wir gehen wieder aus von (49). Da aber jetzt die Elektronen zwischen zwei Umkehrpunkten die ganze Skale ihrer Geschwindigkeiten durchlaufen, so wird jetzt

$$\overline{x^2} = \sum_0^{\Delta t} \left[\int_0^{\tau} v_x \, \mathrm{d}t\right]^2 = \sum (\overline{v_x^2}) \int_0^{\tau} \mathrm{d}\tau = \overline{v_x^2} \sum \tau^2. \tag{71}$$

Bei Maxwellscher Verteilung ist

$$(\overline{v_x})^2 = \frac{2}{\pi} \overline{v_x^2} = \frac{2}{3\pi} \overline{v^2}, \tag{72}$$

also nach (16) in der gleichen Weise wie vorhin

$$D_b = \frac{1}{3\pi} \overline{v^2} \frac{\overline{\tau^2}}{\bar{\tau}}. \tag{73}$$

Nehmen wir wieder eine einfache exponentielle Verteilung der τ-Werte an, so wird $\overline{\tau^2} = 2(\bar{\tau})^2$

$$D_b = \frac{2}{3\pi} \overline{v^2} \cdot \bar{\tau}. \tag{74}$$

$1/\bar{\tau}$ bedeutet die mittlere Zahl der Äquatorpassagen eines Elektrons in der Zeiteinheit. Nach (57) und (58) ist also

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{1}{2} \overline{\frac{\dot{v}_x}{v}} = \frac{1}{4} \frac{\varepsilon}{m} \bar{g} \left(\overline{\frac{1}{v}}\right). \tag{75}$$

Bei Maxwellscher Verteilung ist

$$\left(\overline{\frac{1}{v}}\right) = \sqrt{\frac{6}{\pi \overline{v^2}}} = \frac{4}{\pi \bar{v}}, \tag{76}$$

also

$$D_b = \frac{2}{3} \frac{m \overline{v^2}}{\varepsilon \bar{g}} \bar{v} = 2 \frac{kT}{\varepsilon \bar{g}} \bar{v} \tag{77}$$

und

$$\mu_b = \frac{\varepsilon D_b}{kT} = 2 \frac{\bar{v}}{\bar{g}}. \tag{78}$$

Es ergibt sich also das $4/5\,\pi$-fache oder 25,5% der Elektronenbeweglichkeit im Fall *a*). Wir werden später zeigen können, daß der Fall *a*) im allgemeinen der Wirklichkeit näher liegt.

2. Das Gegenfeld g_v. Das Gegenfeld g_v ist die mittlere Komponente des Mikrofeldes in Richtung der Elektronenbewegung, für Elektronen der Geschwindigkeit v[1]). Unsere Aufgabe ist, diese Funktion in einem homogenen Plasma, bei ungestörter Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen zu berechnen. Über die Geschwindigkeitsverteilung der positiven Ionen brauchen wir keine spezielle Annahme zu machen. Ob sie die gleiche Temperatur haben wie die Elektronen (Sternplasma) oder eine nur unbedeutende ungeordnete Bewegung (Langmuirsches Plasma), stets sind ihre Geschwindigkeiten so klein gegen die der Elektronen, daß man sie als ruhend ansehen kann.

Es ist prinzipiell möglich, g_v für alle Geschwindigkeiten zu berechnen, auf einem Wege, den wir im nächsten Abschnitt andeuten. Der Einfachheit halber begnügen wir uns aber mit einer angenäherten Berechnung dieser Funktion. Wir gehen so vor, daß wir zuerst den asymptotischen Verlauf von g_v für sehr große v, also das Zerstreuungsgesetz für schnelle Elektronen bestimmen. Diese Rechnung ist verhältnismäßig einfach, denn wir können dabei die Plasmaelektronen als ruhend ansehen. In diesem Grenzfall können wir das Gesetz von vornherein angeben. Nach einem Satz von Maxwell erfahren schnell bewegte Teilchen eines Gases, dessen Teilchen sich mit der n-ten Potenz des Abstandes anziehen oder abstoßen, einen Widerstand, der proportional ist

$$\frac{2n-6}{v^{n-1}}. \tag{79}$$

Für Coulombsche Kräfte $n = 2$ ist also das Grenzgesetz:

$$g_v = \frac{\alpha}{v^3} \quad \text{für } v^2 \gg \overline{v^2}. \tag{80}$$

Unsere erste Aufgabe besteht also darin, die Konstante α zu berechnen.

Aus diesem Grenzgesetz und einigen weiteren Überlegungen werden wir dann den gesamten Verlauf von g_v annähernd konstruieren können.

a) Das Grenzgesetz für schnell bewegte Ladungsträger. Die Berechnung des Widerstandes, den ein geladenes Teilchen in einem Plasma erfährt, ist verschiedentlich versucht worden[2]). Erst Langmuir hat erkannt, daß

[1]) Es wäre naheliegend, für g_v den Ausdruck „Relaxationskraft" zu gebrauchen, denn g_v bewirkt ja die Relaxation, dieser Ausdruck ist aber schon von Debye und Hückel in der Theorie der Elektrolyte in ganz anderer Bedeutung gebraucht worden, für die Zusatzkraft, die durch die endliche Relaxationszeit der Ionenwolke bei der Bewegung von Ionen entsteht. Die Debye-Hückelsche Kraft ist dem zusätzlichen Driftwiderstand analog, während g_v sich auf die Bewegung einzelner Ladungsträger bezieht.

[2]) Siehe Fußnote 1 auf S. 475.

die früheren Ergebnisse in krassem Widerspruch mit der Erfahrung stehen. Wir werden am Beispiel schnell bewegter Teilchen besonders deutlich erkennen können, warum die bisherigen Rechnungen versagt haben.

Wir fassen das Plasma auf, als bestehend aus lauter neutralen Gebilden, gebildet von je einem positiven Ion als Kern und der Debye-Hückelschen Raumladungswolke. Die Einheit des Plasmas ist also ein „Riesenatom", das einem ungeheuer vergrößerten Wasserstoffatom im Grundzustande außerordentlich ähnlich ist. Der mittlere Potentialverlauf ist nämlich nach der Debye-Hückelschen Theorie gegeben durch

$$V = -\frac{\varepsilon^2}{r} e^{-\varkappa r}. \tag{81}$$

Das ist aber (bis auf ein unbedeutendes Glied) der gleiche Potentialverlauf wie für ein Wasserstoffatom im Grundzustand, nach der Wellenmechanik. Die Masse unserer Riesenatome ist offenbar gleich der Masse eines Atoms des Grundgases[1]).

Wir können uns also für die Streuung am einzelnen Riesenatom der bekannten Ergebnisse von Wentzel[2]) für die Streuung von Elektronen an wasserstoffähnlichen Atomen bedienen. Wir folgen dabei der Darstellung von Sommerfeld. Obwohl wir von vornherein überzeugt sein können, daß die Plancksche Konstante h im Resultat keine merkliche Rolle spielen wird, erweist es sich doch als sehr bequem, die wellenmechanische Methode zu benutzen und den Übergang zur klassischen Theorie durch Nullsetzung von h erst in einer späteren Phase der Rechnung auszuführen.

Das einfallende Elektron von der Geschwindigkeit v wird dargestellt durch eine ebene Welle mit der Wellenfunktion

$$\psi_0 = e^{ikx}, \tag{82}$$

wo

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi m v}{h}, \tag{83}$$

wenn λ die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen bedeutet. m bedeutet in unserem Falle die reduzierte Masse von Elektronen gegen neutrale Atome

$$m = \frac{m_e M}{m_e + M}, \tag{84}$$

die nur unbedeutend von der Elektronenmasse m_e verschieden ist.

[1]) Man kann ebensogut ein Elektron als Kern des Riesenatoms ansehen.

[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 590, 1927; A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband 1929, S. 226.

Wentzel behandelt die Aufgabe als Störungsproblem und setzt für die resultierende Wellenamplitude an

$$\psi = \psi_0 + \psi_1. \tag{85}$$

Für ψ_1, die erste gestreute Welle, erhält man die Gleichung

$$\Delta \psi_1 + k^2 \psi_1 = k^2 \frac{V}{E} \psi_0, \tag{86}$$

wo $E = \frac{1}{2} \cdot m v^2$ die kinetische Energie des einfallenden Elektrons ist. Setzt man nun für V die Funktion (81) ein, so ergibt sich aus den Wentzelschen Rechnungen für die gestreute Welle in großen Abständen r vom Streuungszentrum:

$$|\psi_1| = |\psi_0| \frac{\varepsilon^2}{2 m v^2 r} \frac{1}{\sin^2 \frac{\Theta}{2} + \alpha^2}. \tag{87}$$

Hier bedeutet Θ den Ablenkungswinkel, während α eine Konstante ist, gegeben durch

$$\alpha = \frac{\varkappa \lambda}{4 \pi} = \frac{\varkappa h}{4 \pi m v}. \tag{88}$$

Bei der Streuung von α-Teilchen oder Elektronen an einzelnen Atomen, wo man nur unter größeren Ablenkungswinkeln beobachtet, verschwindet der Einfluß von α bekanntlich fast vollkommen, und (87) wird praktisch identisch mit der klassischen Rutherfordschen Streuungsformel. Für die Berechnung der Gegenkraft g_v ist dagegen α von ausschlaggebender Bedeutung, weil gerade die kleinen Ablenkungen hierzu am meisten beitragen.

Je Zeiteinheit und Querschnittseinheit begegnet die einfallende Welle $n v$ Streuungszentren. Von diesen geht also ein gestreuter Elektronenfluß aus, mit einer Dichte

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}F} = n v \left(\frac{\varepsilon^2}{2 m v^2 r}\right)^2 \frac{1}{\left[\sin^2 \frac{\Theta}{2} + \alpha^2\right]^2}. \tag{89}$$

$\mathrm{d}F$ bedeutet ein Flächenelement normal zu r. Schreiben wir dieses

$$\mathrm{d}F = 2 \pi r^2 \sin \Theta \cdot \mathrm{d}\Theta \tag{90}$$

und bedenken, daß jede Ablenkung um den Winkel Θ einen Impulsverlust

$$m v (1 - \cos \Theta) = 2 m v \cdot \sin^2 \frac{\Theta}{2} \tag{91}$$

bedeutet[1]), so ist der durch Ablenkungen zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ in der Zeiteinheit verlorengegangene Impuls

$$dJ = \frac{4\pi n \varepsilon^4}{m v^2} \frac{\sin^3 \frac{\Theta}{2} \cos \frac{\Theta}{2} d\frac{\Theta}{2}}{\left(\sin^2 \frac{\Theta}{2} + \alpha^2\right)^2}. \tag{92}$$

Führen wir die Integration aus und ersetzen den Impulsverlust durch einen Gradienten, $\varepsilon g_v = J$, so ergibt sich:

$$\left(g_v = \frac{4\pi n \varepsilon^2}{m v^2} \log\left(\frac{4\pi m v}{h x}\right)\right). \tag{93}$$

Wir haben das Resultat eingeklammert, um anzudeuten, daß es keinerlei physikalische Bedeutung hat. Man erkennt dies schon daran, daß man durch Nullsetzung von h kein vernünftiges, klassisches Resultat erhält, sondern $g_v = \infty$.

Die Aufklärung dieses überraschenden Umstandes ist die, daß wir beim Übergang von (87) zu (89) die Flüsse addiert haben, statt der Wellenamplituden, daß wir also die Streuung an den einzelnen Zentren zu unrecht als inkohärent angesehen haben! Dies korrespondiert genau mit dem in den früheren klassischen Berechnungen von g_v befolgten Vorgang, daß man die resultierenden Ablenkungen addiert hat, die von den einzelnen Streuungszentren für sich erzeugt werden, statt die infinitesimalen Ablenkungen zu addieren.

Es muß zunächst überraschen, daß wir die Kohärenz der Elementarwellen nicht vernachlässigen dürfen. Unsere Riesenatome, und auch die Abstände ihrer Zentren sind ja sehr groß gegen die de Broglie-Wellenlänge. Tatsächlich wäre auch die Kohärenz gänzlich bedeutungslos bei jedem größeren Ablenkungswinkel. Für die Bremskraft sind aber gerade die kleinen Ablenkungswinkel maßgeblich, unter denen das „Beugungsbild" nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Wir greifen darum zurück auf Gleichung (87), die wir jetzt vollständig schreiben

$$\psi_1 = \frac{\varepsilon^2}{2 m v^2 r} \frac{1}{\left[\sin^2 \frac{\Theta}{2} + \alpha^2\right]} e^{i k (x + r)}. \tag{94}$$

[1]) Die Änderung der Energie des Elektrons spielt in dieser Näherung keine Rolle, es handelt sich also um reine Streuung, ohne „Absorption".

Bezeichnen wir als ψ_i, ψ_j die vom i-ten und j-ten Streuungszentrum ausgehenden Elementarwellen, so wird der Materiefluß

$$\sum \psi_i \sum \psi_i^* = \sum |\psi_i|^2 + \sum \psi_i \sum_{(i)} \psi_j^*. \tag{95}$$

Der * bedeutet die konjugiert komplexen Werte. Die Summation mit dem eingeklammerten i bedeutet, daß man dabei ψ_i auslassen muß.

Das erste Glied haben wir schon vorhin ausgerechnet. Das zweite ist ebenfalls eine Summe von Gliedern, die dem i-ten Streuungszentrum zugeordnet sind:

$$\psi_i \sum_{(i)} \psi_j^* = \tfrac{1}{2}[\psi_i \sum_{(i)} \psi_j^* + \psi_i^* \sum \psi_j]$$

$$= \tfrac{1}{2} |\psi_i|^2 \{e^{ik(r_i + x_i)} \sum_{(i)} e^{-ik(r_j + x_j)} + e^{-ik(r_i + x_i)} \sum_{(i)} e^{ik(r_j + x_j)}\}. \tag{96}$$

Wir haben hierbei beachtet, daß alle Amplitudenquadrate gleich sind, denn wir beobachten ja die ψ-Wellen in unendlichem Abstand. Nennen wir i fortan das zentrale Streuungsteilchen und messen alle r und x von diesem aus, so wird der Ausdruck

$$|\psi_i|^2 \sum \cos k (x_j + r_j). \tag{97}$$

Der Fluß wird also vergrößert um einen Faktor, der die Summe der Gangunterschiede der Elementarwellen darstellt. Um den gleichen Faktor müssen wir auch den Integranden in (92) erweitern, wenn wir die wahre Gegenkraft berechnen wollen.

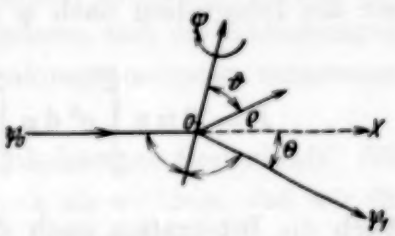


Fig. 3. Koordinatensystem zur Berechnung der Interferenzen der Elementarwellen. Die Polarachse liegt in der Ebene, die durch den einfallenden Strahl und die Beobachtungsrichtung gegeben ist und bildet gleiche Winkel mit beiden.

Zur Berechnung der Gangunterschiede bedienen wir uns des gleichen Polarkoordinatensystems wie Wentzel bei der Ableitung von (87). Die Polarachse steht senkrecht auf der Ebene, an der der gestreute Strahl durch Spiegelung aus dem einfallenden Strahl entsteht. Der Mittelpunkt liegt im zentralen Streuteilchen. Die Abstände der anderen Zentren von diesem bezeichnen wir mit ϱ, den Winkel von ϱ mit der Polarachse mit ϑ, die Breite mit φ. Dann ist

$$r_j + x_j = 2 \cdot \varrho_j \sin \frac{\Theta}{2} \cos \vartheta. \tag{98}$$

Führen wir ein $\sin \Theta/2 = x$, so wird also das „kohärente" Gegenfeld

$$g_v = \frac{4 \pi n \varepsilon^3}{m v^2} \int_0^1 \frac{x^3 \, dx}{(x^2 + \alpha^2)^2} \sum \cos (2 k \varrho \cos \vartheta) \, x. \tag{99}$$

Setzen wir $y = x/\alpha$ und berücksichtigen, daß nach (88) und (88)

$$2k\alpha = \varkappa, \tag{100}$$

so wird das Integral in Gleichung (95)

$$I = \int_0^{1/\alpha} \frac{y^3\,\mathrm{d}y}{(1+y^2)^3} \sum \cos(\varkappa\varrho\cos\vartheta\, y). \tag{101}$$

$1/\alpha$ ist eine sehr große Zahl. Sie entspricht ungefähr der Zahl der de Broglie-Wellenlängen auf dem Durchmesser der Riesenatome. Wir können jetzt den Übergang zur klassischen Theorie in einfachster Weise durchführen, indem wir $h = 0$, damit $\alpha = 0$, also die obere Grenze in I gleich Unendlich setzen.

Wir ersetzen jetzt die Summation in (101) durch eine Integration. Wir dürfen dabei die Verteilung der Störungszentren in der Umgebung des zentralen Teilchens unbedenklich als gleichmäßig ansehen. Alle Teilchen innerhalb der Debyeschen Sphäre tragen nämlich annähernd gleichviel zum Integral bei. Ihre Zahl ist unter typischen Verhältnissen 10^3 bis 10^5. Wir dürfen also das Manko von einem einzigen gleichnamigen Teilchen unter so vielen unbedenklich vernachlässigen. Wir schreiben also, indem wir die Integration nach φ gleich ausführen:

$$I = 2\pi n \int_0^\infty \varrho^2\,\mathrm{d}\varrho \int_0^\infty \frac{y^3\,\mathrm{d}y}{(1+y^2)^3} \int_0^\pi \cos(\varkappa\varrho\cos\vartheta\, y)\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta. \tag{102}$$

Auch die Integration nach ϑ läßt sich sofort ausführen:

$$\int_0^\infty \cos(\varkappa\varrho\cos\vartheta\, y)\sin\vartheta\cdot\mathrm{d}\vartheta = \frac{2}{\varkappa\varrho y}\sin\varkappa\varrho y. \tag{103}$$

Wir führen jetzt $\varkappa\varrho = p$ als neue Variable ein. Damit wird

$$I = \frac{4\pi n}{\varkappa^3} \int_0^\infty p\,\mathrm{d}p \int_0^\infty \frac{y^2\,\mathrm{d}y}{(1+y^2)^3}\sin p y. \tag{104}$$

Das zweite Integral formen wir durch partielle Integration um:

$$\int_0^\infty \frac{y^3\,\mathrm{d}y}{(1+y^2)^3}\sin p y = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}y}{1+y^2}(\sin p y + p y\cos p y). \tag{105}$$

Diese beiden Integrale kann man (durch Integration auf komplexem Wege) auf das Exponentialintegral zurückführen

$$\int_0^\infty \frac{\sin p y}{1+y^2}\,\mathrm{d}y = \frac{1}{2}\left[e^{-p}Ei(p) - e^{p}Ei(-p)\right], \tag{106}$$

$$\int_0^\infty \frac{y\cos p y}{1+y^2}\,\mathrm{d}y = \frac{1}{2}\left[-e^{-p}Ei(p) - e^{p}Ei(-p)\right]. \tag{107}$$

Damit wird unser ganzes Integral I:

$$I = \pi\frac{n}{\varkappa^3}\int_0^\infty \left\{e^{-p}Ei(p)\,(1-p) - e^{-p}Ei(-p)\,(1+p)\right\} p\,\mathrm{d}p. \tag{108}$$

Dieses Integral stellt eine bloße Zahl dar, die wir durch numerische Integration zu 2,4 bestimmt haben. Daraus ergibt sich schließlich mit (99) das Grenzgesetz für schnelle Elektronen:

$$g_v = 2{,}4\cdot\pi\frac{n}{\varkappa^3}\frac{4\pi n\varepsilon^3}{m v^2}, \qquad v^2 \gg \overline{v^2}. \tag{109}$$

Der Faktor $n/\varkappa^3$ stellt ungefähr die Zahl der Streuungszentren innerhalb einer Debyeschen Kugel dar. Man kann also angenähert sagen: Alle Riesenatome, die sich teilweise überlappen, senden kohärente Wellen aus. In den mehrfach überdeckten Bereichen summieren sich die Ablenkungen, daher wird die Brenskraft, die mit den Ablenkungsquadraten zusammenhängt, vielfach vergrößert.

Im Vergleich zu (109) erweist sich die „inkohärente Bremskraft" (93) oder der korrespondierende klassische Ausdruck als so klein, daß wir ihn für typische Bogenentladungen außer acht lassen können[1]).

Für $\varkappa$ können wir sowohl im isothermischen Plasma wie auch im Langmuirschen Plasma den Debyeschen Wert einsetzen[2])

$$\varkappa = \sqrt{\frac{8\pi n\varepsilon^2}{kT_-}} \tag{110}$$

und erhalten

$$g_v = 0{,}757\cdot\frac{(kT_-)^{3/2}\cdot n^{1/2}}{m v^2}. \tag{111}$$

[1]) Beide Ausdrücke kommen aber in die gleiche Größenordnung für Konzentrationen von 10^{18} bis 10^{19}. In Gasentladungen sind derartige Konzentrationen wohl noch nie hergestellt worden, in den dichteren Sternen kommen aber noch vielfach höhere vor.

[2]) In unserer ersten Arbeit ist dies begründet, durch einen Rechenfehler aber falsch ausgesprochen worden. Darum steht dort 6 statt 8 im Ausdruck für $\varkappa \cdot S$. Berichtigung in Phys. ZS. **34**, 184, 1933.

Unsere ganze Rechnung gilt ebensogut für positive Ionen wie für Elektronen. Für diese wird aber die reduzierte Masse von Ion und Riesenatom $M/2$. Für gleichschnell bewegte Ionen wäre also das Gegenfeld $2\,m/M$-mal kleiner, für gleiche Energie der Teilchen also für Ionen doppelt so groß wie für Elektronen.

Beziehen wir jetzt v auf die mittlere quadratische Geschwindigkeit als Einheit, durch Einführung der dimensionslosen Größe ν

$$\nu^2 = \frac{v^2}{\overline{v^2}}, \tag{112}$$

die wir auch später stets benutzen werden, so wird:

$$g_v = 0{,}25\,(kT)^{1/2}\,n^{1/2}\cdot\,\nu^{-2} \qquad (\nu \gg 1). \tag{113}$$

Für die Zahlenrechnung bequemer ist die Form:

$$g_v^* = 8{,}8\left(\frac{T}{10^4}\right)^{1/2}\left(\frac{n}{10^{10}}\right)^{1/2}\nu^{-2}\ \text{Volt/cm}. \tag{114}$$

Die ist das Grenzgesetz für große Geschwindigkeiten.

Überblicken wir die Rechnung noch einmal, so können wir sagen, daß eine prinzipielle Fehlermöglichkeit nur darin erblickt werden kann, daß wir weitgehenden Gebrauch gemacht haben vom Debyeschen Kunstgriff, von der körnigen Beschaffenheit des Mediums zu abstrahieren und alle Verteilungsmöglichkeiten durch die stetige mittlere Verteilung zu ersetzen. Wie weit dies zulässig ist, wird letzten Endes der Vergleich mit der Erfahrung zeigen.

Auf dem gleichen Wege, auf dem wir zum Grenzgesetz gelangt sind, ließe sich auch eine Näherung für alle Geschwindigkeiten herleiten. Bei der Berechnung der Interferenzen müßte dann der Dopplereffekt berücksichtigt werden. Wir können aber zeigen, daß bereits die bisherigen Ergebnisse für eine angenäherte Kenntnis des ganzen Verlaufs von g_v ausreichen.

b) Das Gegenfeld für alle Geschwindigkeiten. Wir haben auf S. 484 die Beziehung (26) zwischen der Beweglichkeitskonstante μ und dem Gegenfeld g_v abgeleitet:

$$\frac{1}{\mu} = \left(\frac{\overline{g_v}}{v}\right). \tag{26}$$

Dieser Satz gestattet uns die Bestimmung eines Parameters in der g_v-Kurve (s. Fig. 4). (26) bedeutet, daß der mittlere Neigungswinkel des Leitstrahles dieser Kurve gegen die Abszissenachse bekannt ist.

Nehmen wir hinzu, daß wir erwarten müssen, daß g_v eine ungerade Funktion von v ist, die durch den Nullpunkt geht und in diesem auch in

den höheren Ableitungen keine Unstetigkeiten aufweist. Für große v muß sie sich dem Grenzgesetz (114) anschmiegen. Dann fehlt uns nur noch die Kenntnis der Anfangstangente $g'(0)$, um den ganzen Verlauf ziemlich genau konstruieren zu können.

Um $g'(0)$ zu berechnen, müßten wir auf die Definition von g_v zurückgreifen und den Widerstand berechnen, den eine Ladung erfährt, wenn man sie auf geradem Wege und mit konstanter Geschwindigkeit durch das Plasma führt. Wir könnten diese zwangsweise Geradführung auch dadurch ersetzen, daß wir die Elementarladung mit unendlicher Masse ausstatten. $1/g'(0)$ ist also angenähert auch der Beweglichkeitskoeffizient für schwere Ionen.

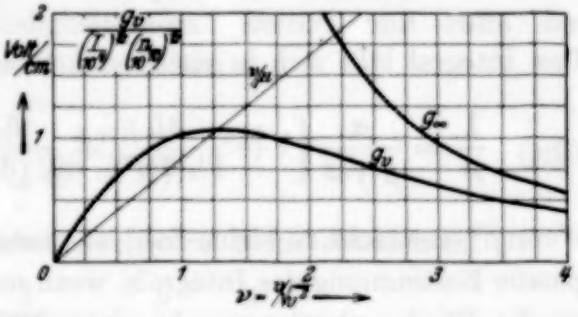


Fig. 4. Verlauf der Gegenfeldstärke g_v als Funktion der Elektronengeschwindigkeit. Die Kurve g stellt das Grenzgesetz für sehr schnelle Elektronen dar.

Vorläufig genügt uns aber zur Orientierung, daß die so definierte Beweglichkeit auf alle Fälle kleiner sein müßte als μ. Bei der Berechnung von μ haben wir ja angenommen, daß das Teilchen unter der Einwirkung einer konstanten Kraft steht, aber auf seinem Wege der Brownschen Bewegung frei folgen kann. Es kann also Hindernissen seitlich ausweichen und muß diese nicht beiseite schieben, wie im Falle einer zwangsweisen gleichmäßigen Bewegung[1]).

Wir genügen der Forderung $g_v'(0) > 1/\mu$ auf alle Fälle, wenn die g_v-Kurve, wie in Fig. 4, ganz unter der Anfangstangente verläuft.

Die einfachste Funktion mit nur zwei verfügbaren Konstanten, die allen gestellten Forderungen entspricht, ist:

$$g(v) = \frac{\alpha v}{(\beta^2 + v^2)^{3/2}}, \tag{115}$$

[1]) P. Debye und E. Hückel haben die elektrostatische Zusatzkraft zur gewöhnlichen Ionenreibung (die Relaxationskraft) zuerst so berechnet, als wenn das Ion zwangsweise geschleppt würde (Phys. ZS. **24**, 305, 1923). L. Onsager hat den Unterschied gegen den Fall der freien Ionenwanderung klar erkannt und für diesen Fall einen um den Faktor $2 - \sqrt{2} = 0{,}586$ kleineren Reibungswiderstand errechnet. Dies gilt unabhängig davon, wie sich der Reibungswiderstand von Anion und Kation im einzelnen verhalten (Phys. ZS. **28**, 277, 1927). Wir dürfen diese Ergebnisse nicht quantitativ auf das Plasma übertragen, denn sie sind abgeleitet unter Annahme einer überwiegenden Reibungskraft nicht elektrischen Ursprungs.

wo ν wieder die auf die mittlere quadratische Geschwindigkeit reduzierte Geschwindigkeit bedeutet. Für große ν geht (115) in das vorhin gefundene Grenzgesetz über.

Den noch verfügbaren Parameter β bestimmen wir so, daß (26) erfüllt wird. Dies ergibt

$$\frac{1}{\mu} = \left(\frac{\overline{g_v}}{v}\right) = \frac{\alpha}{\sqrt{\overline{v^2}}}\left(\frac{3}{2}\right)^{3/2}\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{\nu^3 e^{-\frac{3}{2}\nu^2}\,d\nu}{(\beta^2+\nu^2)^{3/2}}. \tag{116}$$

Das Integral läßt sich in eine semikonvergente Reihe entwickeln:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{\alpha}{\beta^3\sqrt{\overline{v^2}}}\left[1 - \frac{3!}{1!\,(6\beta^2)} + \frac{5!}{2!\,(6\beta^2)^2} - \frac{7!}{3!\,(6\beta^2)^3} + \cdots\right]. \tag{117}$$

Wenn β^2 eine nicht zu kleine Zahl ist, gestattet diese Reihe eine ausreichend genaue Bestimmung des Integrals, wenn man nur so weit in der Reihe geht, bis die Glieder abnehmen. In erster Näherung ergibt sich

$$\beta_1^3 \simeq \frac{\alpha\mu}{\sqrt{\overline{v^2}}}. \tag{118}$$

Für μ setzen wir hier den Wert $2{,}5 \cdot \pi \cdot v/\overline{g}$ ein, der die Annahme *a*) zugrunde liegt, daß die mittlere Relaxationszeit sehr lang ist gegen die mittlere Umkehrzeit. Mit dem Wert (114) für α ergibt sich dann

$$\beta_1 \simeq 1{,}96\left(\frac{T}{10^4}\right)^{1/6}\left(\frac{n}{10^{10}}\right)^{-1/18}. \tag{119}$$

Der von T und n abhängige Faktor weicht im ganzen Gebiet typischer Gasentladungen nur unwesentlich von 1 ab. Setzen wir daher 1,96 als Ergebnis der ersten Näherung in (117) ein, so ergibt die Reihe 0,8 statt 1, und dies gibt in zweiter Näherung mit einer Unsicherheit von etwa 3%:

$$\beta = 1{,}8\left(\frac{T}{10^4}\right)^{1/6}\left(\frac{n}{10^{10}}\right)^{-1/18}. \tag{120}$$

Im folgenden begnügen wir uns mit dem mittleren Wert 1,8 für β. Wir erhalten also in dieser Näherung für die zweifache Mannigfaltigkeit der Plasmen nur eine einfache Schar von g_v Charakteristiken:

$$g_v(\nu) = 8{,}8\left(\frac{T}{10^4}\right)^{1/2}\left(\frac{n}{10^{10}}\right)^{1/2}\frac{\nu}{(\beta^2+\nu^2)^{3/2}}\ \text{Volt/cm}. \tag{121}$$

Diese ist in Fig. 4 dargestellt.

Für die mittlere thermische Geschwindigkeit $v = 1$ ergibt dies[1])

$$g_v(1) = 1{,}0 \left(\frac{T}{10^4}\right)^{1/2} \left(\frac{n}{10^{10}}\right)^{1/2} \text{Volt/cm}, \tag{122}$$

eine leicht zu merkende Formel.

3. Die Relaxationsstrecke. Wir können jetzt aus der Gleichung (32) die Relaxationszeit für Störungen der Maxwellverteilung angeben. Hierzu müssen wir zuerst die Hilfsfunktion $F(v)$, die die Bedeutung eines „Diffusionskoeffizienten im Geschwindigkeitsraum" besitzt, mit Hilfe der Beziehung (23) aus g_v berechnen. Wir erhalten

$$F = \sqrt{v^2}\, e^{\frac{3}{2}v^2} \int_v^\infty \frac{\alpha v \, dv}{(\beta^2 + v^2)^{3/2}} e^{-\frac{3}{2}v^2}. \tag{123}$$

Das Integral läßt sich in eine semikonvergente Reihe entwickeln:

$$F(v) = \frac{kT}{m}\left(\frac{g_v}{v}\right)\left[1 - \frac{1}{(\beta^2+v^2)} + \frac{5}{3}\frac{1}{(\beta^2+v^2)^2} - \frac{5\cdot 7}{3^2}\frac{1}{(\beta^2+v^2)^3} + \cdots\right]. \tag{124}$$

Das erste Glied stellt eine gute Näherung dar für große Geschwindigkeiten. Für kleine Geschwindigkeiten ist die Genauigkeit der Darstellung begrenzt, für $v = 0$ und $\beta^2 = 3{,}2$ beträgt die Unsicherheit etwa 10%, was aber bei den späteren Mittelwertsbildungen keine große Rolle spielt.

Um die mittlere Relaxationszeit

$$\bar{\vartheta} = \frac{kT}{\varepsilon}\left(\frac{\bar{1}}{F}\right) \tag{125}$$

zu berechnen, ersetzen wir $1/F$ durch den bequemeren Näherungsausdruck

$$\frac{1}{F} = \frac{m}{kT}\left(\frac{v}{g_v}\right)\left[1 + \frac{1}{\beta^2 + v^2}\right] \tag{126}$$

[1]) In unserer ersten Arbeit haben wir auf ganz anderem Wege abgeleitet:

$$g_v(1) = 0{,}42 \left(\frac{T}{10^4}\right)^{-1/4} \left(\frac{n}{10^{10}}\right)^{3/4} \text{Volt/cm}.$$

Dies stimmt größenordnungsmäßig im ganzen mittleren Gasentladungsgebiet mit unserem neueren Ergebnis überein. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß wir in unserer ersten Arbeit zu unrecht angenommen haben, daß die positiven Ionen keine Rolle bei der Energieübertragung spielen. Diese Annahme war unberechtigt, denn die positiven Ionen nehmen zwar selber keine nennenswerte Energie von den Elektronen auf, sie verstärken aber die Mikrofelder durch ihr Vorhandensein und machen dadurch den Energieaustausch zwischen den Elektronen intensiver.

mit einer maximalen Abweichung von etwa 5% gegen (120) (für $v = 0$). Dann wird die mittlere Relaxationszeit

$$\bar{\vartheta} = \frac{m}{\varepsilon} \frac{\sqrt{\overline{v^2}}}{\alpha} [\overline{\beta^2 + v^2} + \overline{(\beta^2 + v^2)^{3/2}}]. \tag{127}$$

Durch Entwicklung des Binominalausdrucks erhalten wir wieder eine semikonvergente Reihe:

$$\bar{\vartheta} = \frac{m}{\varepsilon} \frac{\sqrt{\overline{v^2}}}{\alpha} \beta \left\{(1+\beta^2) + \left[\frac{1}{2}(1+\beta^2) + \beta^2\right] \frac{\overline{v^2}}{\beta^2} - \left[\frac{1}{2^2 2!}(1+\beta^2) - \frac{1}{2}\beta^2\right] \frac{\overline{v^4}}{\beta^4} + \left[\frac{1 \cdot 3}{2^3 3!}(1+\beta^2) - \frac{1}{2^2 2!}\beta^2\right] \frac{\overline{v^6}}{\beta^6} - \cdots\right\}. \tag{128}$$

Bei Maxwellscher Verteilung ist

$$\overline{v^2} = 1, \qquad \overline{v^4} = \tfrac{5}{3}, \qquad \overline{v^6} = \tfrac{7}{3} \quad \text{usw.}; \tag{129}$$

damit ergibt sich für unseren Wert $\beta^2 = 3{,}2$:

$$\bar{\vartheta} = 10{,}6 \frac{m}{\varepsilon} \frac{\sqrt{\overline{v^2}}}{\alpha} = 12{,}5 \frac{m}{\varepsilon} \frac{\bar{v}}{\alpha}. \tag{130}$$

Eine handlichere Größe als die Relaxationszeit ist die Relaxationsstrecke, d. h. die Bahn eines Elektrons in der Relaxationszeit. Definieren wir die mittlere Relaxationszeit als die Bahnlänge eines Elektrons mittlerer Geschwindigkeit in der mittleren Relaxationszeit, so ergibt sich

$$\lambda_r = \bar{\vartheta} \cdot \bar{v} = 3{,}1 \left(\frac{T}{10^4}\right)^{1/2} \left(\frac{n}{10^{10}}\right)^{-1/2} \text{cm}. \tag{131}$$

Diese einfache Formel zeigt sofort, daß die Relaxationslänge für mittlere Entladungen tatsächlich von der Größenordnung einiger Zentimeter ist, also vergleichbar mit den Abmessungen unserer Entladungsröhren, in denen die Erscheinung der Elektronentemperatur beobachtet wird. In Wirklichkeit sind die Strecken, auf denen sich eine Störung der Maxwellverteilung ausgleicht infolge der Zickzackbahnen der Elektronen noch erheblich kürzer[1]).

Wir sind jetzt noch den Beweis schuldig, daß wir zu Recht gehandelt haben, als wir bei der Berechnung von g_v den Wert μ_a der Elektronenbeweglichkeit benutzt haben, der unter der Annahme: Relaxationszeit

---

[1]) Die Gl. (131) zeigt nur, daß die hier entwickelte Theorie größenordnungsmäßig richtige Werte liefert. Durch Anwendung der Theorie auf konkrete Versuchsanordnungen haben wir sie zum Teil bereits quantitativ prüfen und bestätigen können. Den Vergleich der Theorie mit der Erfahrung teilen wir demnächst an anderer Stelle mit.

lang gegen Umkehrzeit abgeleitet worden ist. Dies können wir jetzt direkt nachprüfen. In (71) und (72) haben wir berechnet

$$\bar{\tau} = 4\sqrt{\frac{\pi}{6}}\frac{m\sqrt{\overline{v^2}}}{\varepsilon\bar{g}} = \pi\frac{m}{\varepsilon}\frac{\bar{v}}{\bar{g}}. \tag{132}$$

Aus (130), (70) und (114) ergibt sich damit

$$\frac{\bar{\vartheta}}{\bar{\tau}} = 3{,}75\left(\frac{T}{10^4}\right)^{-1/2}\left(\frac{n}{10^{10}}\right)^{1/6}. \tag{133}$$

Das Verhältnis Relaxationszeit zu Umkehrzeit weicht also niemals wesentlich von 3 bis 5 ab.

Wir haben nun die gleiche Rechnung auch mit dem Wert μ_b durchgeführt, der rund ein Viertel von μ_a beträgt und aus der Annahme ϑ/τ hergeleitet ist. Daraus folgt aber ungefähr $\vartheta/\tau \simeq 1{,}5$. Die Annahme $\vartheta/\tau \ll 1$ führt also auf einen Widerspruch mit sich selbst. Dagegen dürfen wir das vorherige Resultat $\vartheta/\tau \simeq 3{,}75$ als eine so gute Bestätigung der Annahme *a*) ansehen, daß es überflüssig erscheint, an μ_a Korrekturen anzubringen. Nur für extreme Entladungsformen, mit kleinem n und großem T_-, wie sie z. B. von Langmuir und Mott-Smith studiert worden sind, um die Grenzen der Erscheinung der Elektronentemperatur experimentell zu finden, wird das Verhältnis Relaxationszeit zu Umkehrzeit so klein, daß es berechtigt erscheint, einen zwischen μ_a und μ_b liegenden Wert für μ anzunehmen.

Zusammenfassung.

1. In einem hochionisierten Gasgemisch (Plasma) steht jeder Ladungsträger gleichzeitig unter der Einwirkung einer sehr großen Zahl von Partnern. Die auf den Stoßbegriff aufgebauten Methoden der kinetischen Gastheorie verlieren ihre Gültigkeit, statt ihrer ist die ursprünglich von Einstein in die Theorie der Brownschen Bewegung eingeführte Betrachtungsweise vorzuziehen, die von einer endlichen Beobachtungszeit ausgeht und von vornherein Mittelwertsbildungen einführt.

2. Die allgemeine statistische Beschreibung des Plasmas kann durchgeführt werden mit Fokker-Planckschen Gleichungen in sechs Dimensionen (Ortsraum und Geschwindigkeitsraum).

3. Die kinetische Differentialgleichung des Plasmas enthält vier Parameterfunktionen. Von diesen können im Falle kleiner Störungen des statistischen Gleichgewichts zwei durch die Forderung eliminiert werden, daß das Gleichgewicht dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip entsprechen muß.

4. Es bleiben übrig zwei unbekannte Parameterfunktionen: Die mittlere Geschwindigkeit eines Trägers unter der Einwirkung einer konstanten Kraft und die mittlere Gegenkraft, die ein mit gegebener konstanter Geschwindigkeit durch das Plasma bewegter Träger überwinden muß. Die Beweglichkeit kann als Konstante angesehen werden, das Gegenfeld ist eine Funktion der Geschwindigkeit. Zwischen beiden besteht noch eine Mittelwertsbeziehung.

5. Die Beweglichkeit für Elektronen wird berechnet aus der Betrachtung von Elektronen, die im Mikrofeld ihre thermische Bewegung ausführen.

6. Das Gegenfeld für schnell bewegte Träger wird direkt berechnet aus der Anschauung, daß das Plasma aus „Riesenatomen" besteht, bestehend z. B. aus je einem positiven Kern mit der Debye-Hückelschen Elektronenwolke. Dadurch, daß die Kraftbereiche dieser Riesenatome sich überlappen, entsteht eine vielfach größere Bremskraft und Streuung, als die man erhält, wenn man ihre Einzelwirkungen summiert.

7. Aus diesem Grenzgesetz, ferner aus dem Zusammenhang zwischen Beweglichkeit. und Gegenfeld wird der angenäherte Verlauf des Gegenfeldes für Elektronen aller Geschwindigkeiten konstruiert.

8. Das Problem der Ausgleichung von Störungen in der Maxwellverteilung in einem homogenen Plasma wird allgemein diskutiert.

Diese Arbeit ist entstanden während meines Aufenthaltes in Berlin, Rudolstadt i. Thür. und Budapest. Herrn Professor R. Seeliger sage ich Dank für sein freundliches Interesse und für vielfache Aussprachen.

Budapest, den 10. Juni 1933.

Zur Theorie des Atomkerns. IV.

Von **E. N. Gapon** in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1933).

§ 1. Massendefekt des Kernprotons. § 2. Massendefekt des Kernneutrons. § 3. Über die Gleichung der Massendefektkurve des α-Konglomerats. § 4. Der Massendefekt des α-Konglomerats. § 5. Die Bindungsenergie der Atomkerne aus α-Teilchen und Neutronen. § 6. Der Durchmesser des α-Teilchens.

§ 1. Massendefekt des Kernprotons. Für Atomkerne mit ungerader positiver Ladung hat der Massendefekt folgenden Wert:

$$D_M = D_{pr} + N_\alpha D_\alpha + N_\beta D_\beta,$$

wo

$$N_\alpha = \frac{Z-1}{2} \qquad N_\beta = A + 1 - 2Z$$

ist. Diese Gleichung ermöglicht den auf das Konglomerat der α-Teilchen und des Protons kommenden Massendefekt zu bestimmen, wenn der Massendefekt des Neutrons bekannt ist. Der Massendefekt des Neutrons D_β kann nach der Formel:

$$D_\beta = \frac{D''_M - D'_M}{A'' - A'}$$

berechnet werden, d. h. nur für ein Element mit wenigstens zwei Isotopen. In Tabelle 1 sind Angaben für drei Elemente angeführt, weil Fälle, die D_{pr} zu berechnen gestatten, nicht zahlreich sind[1]).

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Z		A	N_α	N_β	D_M	D_β	$D_{pr} + N_\alpha D_\alpha$	$N_\alpha D_\alpha$	D_{pr}
3	Li	6	1	1	34,7	7,8	26,9	28,96 (He)	— 2,06
		7	1	2	42,5				
5	B	10	2	1	64,3	10,3	54,0	> 58 (Be)	> — 4,00
		11	2	2	74,6				
35	Br	79	17	10	686,0	9,0	596,0	604,6 (Se)	— 8,6
		81	17	12	704,0				

[1]) Der Wert D_M ist der Arbeit von F. G. Houtermans, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **9**, 216—218, 1930 entnommen.

In der Spalte 9 sind die Werte des Massendefekts des α-Konglomerats des Elements aufgeführt mit der Atomnummer um 1 weniger. Für Se ist $N_\alpha D_\alpha$ nach folgenden Daten berechnet: $Se_{78} = 77{,}938$, $Se_{80} = 79{,}942$, woraus $D_\beta = 6{,}4$, $N_\alpha D_\alpha = 604{,}6$ wird. Die Differenz der in Spalte 8 und 9 aufgeführten Werte stellt den Massendefekt dar, der sich bei der Einlagerung eines Protons in das Konglomerat der α-Teilchen ergibt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß diese Einlagerung von einer Verminderung des Massendefektes begleitet ist, d. h. die Prozesse

$$1.\ \alpha_1 + p r_1 \rightarrow (\alpha_1 p r_1),$$
$$2.\ \alpha_2 + p r_1 \rightarrow (\alpha_2 p r_1),$$
$$3.\ \alpha_{34} + p r_1 \rightarrow (\alpha_{34} p r_1)$$

sind von einer Energieabsorption begleitet. Damit erklärt sich die Unstabilität der Kerne, bei denen $A < 2Z$ ist[1]). Die in der ersten Zone ein Proton enthaltenden stabilen Kerne bilden sich, weil der endothermische Prozeß der Protoneinlagerung sich durch einen scharf-exothermischen Prozeß des Neutronenzutritts kompensiert.

§ 2. Massendefekt des Kernneutrons. In der ersten Arbeit waren die Massendefekte der Kernneutrone für einige Elemente mit geraden Z berechnet. In Tabelle 2 sind die Werte des Massendefektes für Kernneutrone gegeben, sowohl der genannten Elemente als auch der in Tabelle 1 angeführten.

Tabelle 2.

Li	B	O	Ne[2])	Cl[3])	Ar	Se	Br	Kr	Sn	He	Hg	Pb[4])
7,8	10,3	12,25	8,8	9,5	9,0	6,4(?)	9,0	7,5	8,5	8,5	7,5	7,5

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß der Massendefekt des Kernneutrons ein Minimum hat, ungefähr bei O. Bei höheren $Z = 38$ schwankt der Massendefekt D_β zwischen 8,5 und 7,5, d. h. er erscheint ungefähr als konstante Größe.

---

[1]) Siehe auch W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1; **78**, 156, 1932.

[2]) Nach K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 424, 1933 sind die Atomgewichte der Isotope des Neons: Ne_{20} 19,9967, Ne_{22} 21,9947, daraus berechnen wir: D_n für $Ne_{20} = 158{,}9$, D_M für $Ne_{22} = 176{,}5$, $D_\beta = 8{,}8$, $D_\alpha = 31{,}78$, $\Delta_\alpha = 2{,}82$.

[3]) Für Cl D_β ist aus den Angaben berechnet: D_n für $Cl_{35} = 289{,}0$, D_M für $Cl_{37} = 308{,}0$; $D_\beta = 9{,}5$.

[4]) Für Pb D_β ist aus den Angaben berechnet: D_n für $Pb_{206} = 1587$, D_M für $Pb_{207} = 1594$, D_M für $Pb_{208} = 1602$; $D_\beta = 7{,}5$, $D_\alpha = 31{,}02$, $\Delta_\alpha = 2{,}06$.

Da D_β für das gegebene Z konstant ist, so gestattet diese Tatsache die Gesetzmäßigkeit der Veränderung des Packungsanteils von Aston in der Isotopenreihe festzustellen. Der Packungsanteil P wird durch das Verhältnis:

$$P = \frac{A_0 - A}{A} \cdot 10^4$$

bestimmt, wo A_0 das genaue Atomgewicht des gegebenen Isotops, A die Massenzahl ist. Andererseits ist

$$D_M = (\Sigma - A_0) \cdot 10^3,$$

wo Σ die Summe des Protonen- und Elektronengewichts ist. Folglich:

$$(\Sigma - A) \cdot 10^3 - PA \cdot 10^{-1} = D_M$$

oder

$$A \cdot 7{,}78 - PA \cdot 10^{-1} = D_M.$$

Für zwei Isotope haben wir:

$$A_1 \cdot 7{,}78 - P_1 A_1 \cdot 10^{-1} = D_{M1},$$
$$A_2 \cdot 7{,}78 - P_2 A_2 \cdot 10^{-1} = D_{M2}.$$

Da

$$D_{M2} - D_{M1} = (A_2 - A_1) D_\beta$$

ist, so erhalten wir:

$$A_1 P_1 - A_2 P_2 = (A_2 - A_1)(10 D_\beta - 77{,}8).$$

Aus dieser Formel geht hervor, daß, wenn $D_\beta > 7{,}78$ ist, sich der Packungsanteil in der Isotopenreihe vermindern muß; wenn $D_\beta < 7{,}78$ ist, so muß sich der Packungsanteil vermehren; in beiden Fällen beim Anwachsen von A. Das bestätigt sich vollständig, z. B.:

Cl:	$D_\beta = 9{,}5$,	Ar:	$D_\beta = 9{,}0$,	Se:	$D_\beta = 6{,}4$,
Cl_{35}:	$P = -4{,}8$,	Ar_{36}:	$P = -6{,}6$,	Se_{37}:	$P = -8{,}0$,
Cl_{37}:	$P = -5{,}7$,	Ar_{40}:	$P = -7{,}2$,	Se_{80}:	$P = -7{,}3$.

Die oben angegebene Abhängigkeit gestattet den Packungsanteil der Isotope zu bestimmen, wenn der Packungsanteil für irgendeines der Isotope und der Massendefekt des Neutrons bekannt sind. Nehmen wir eine gleiche Berechnung für Kr vor. Für Kr_{78} ist $P = -9{,}4$; für die Kryptonkerne $D_\beta = 7{,}5$. Folglich erhalten wir:

$$P_i = \frac{-78 \cdot 9{,}4 - (A_i - 78)(10 \cdot 7{,}5 - 77{,}8)}{A_i} = -\frac{951{,}6}{A_i} + 2{,}8.$$

Weiter unten führen wir einen Vergleich der gefundenen und der theoretischen Packungsanteile für die Isotope des Kryptons an:

Tabelle 3.

Isotope	Kr_{78}	Kr_{80}	Kr_{82}	Kr_{83}	Kr_{84}	Kr_{86}
P theoretisch .	(— 9,4)	— 9,1	— 8,8	— 8,7	— 8,5	— 8,2
P gefunden . .	— 9,4	— 9,1	— 8,8	— 8,7	— 8,6	— 8,2

Unter Ausschluß von Kr_{84} ergibt sich völlige Übereinstimmung.

§ 3. Über die Gleichung der Massendefektkurve des α-Konglomerats. Die Frage der Abhängigkeit des Massendefektes des α-Konglomerats von der Zahl der α-Teilchen erscheint als eine der grundlegenden in der Theorie des Atomkerns. Entsprechend dem von G. Gamow[1]) vorgeschlagenen „Tropfenmodell" ergibt sich für die Bindungsenergie des α-Konglomerats der Ausdruck:

$$E = -CN_a + \frac{(2eN_a)^2}{r_0},$$

wo N_a die Zahl der α-Teilchen, e die elementare Ladung, r_0 der Kernradius, C ein gewisser Koeffizient ist, dessen Wert aus dem angeführten Modell nicht erhalten werden kann. Nehmen wir an (für $N_a \gg 1$):

$$r_0 = R_0\sqrt[3]{N_a},$$

so erhalten wir:

$$E = -CN_a + \frac{(2e)^2}{R_0} \cdot N_a^{5/3}. \tag{1}$$

Der Koeffizient C dieser Gleichung kann nicht konstant sein, weil die Kurve $(E/N_a, N_a)$ ein Minimum hat[2]), während sich bei $C = \text{const}$ aus der angeführten Gleichung bei Anwachsen von N_a für E/N_a ein ununterbrochenes Fallen ergibt. Ferner muß, da sich die Energie des α-Konglomerats bei Einlagerung neuer Neutrone nicht ändert, sondern ausschließlich bei Veränderung von N_a[3]) die Gleichung (1) E für alle Kerne umfassen (und nicht nur für die „Isoelektronenkerne").

Die Abhängigkeit des C von N_a kann bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis vom Kern theoretisch erhalten werden; immerhin, kann sie unter Benutzung der experimentalen Werte E empirisch erklärt werden.

[1]) G. Gamow, Bau d. Atomkerns und d. Radioaktivität, S. 21, 1932.
[2]) E. Gapon, ZS. f. Phys. **79**, 676, 1932.
[3]) E. Gapon, l. c.

Aus der Gleichung (1) geht hervor, daß C bei Kenntnis von E, N_a und R_0 bestimmt werden kann. Für R_0 nehmen wir den Wert:

$$R_0 = 2{,}5 \cdot 10^{-13}\ \text{cm},$$

welchem die Durchmesser der Kerne Mg, Al (Hardmeier) und die Durchmesser der radioaktiven Kerne (G. Gamow) entsprechen. Für N_a wird folgender Wert angenommen:

$$N_a = \frac{Z}{2},$$

wo Z die Ordnungszahl ist. Die Größe E steht offenbar mit dem Massendefekt des α-Konglomerats in Verbindung, im Verhältnis:

$$-\frac{10^3 \cdot N E}{c^2} = N_a \Delta_a,$$

wo N die Awogadrosche Zahl und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Formel (1) wird folgendermaßen umgeschrieben:

$$N_a \Delta_a = \left(\frac{10^3 N C}{c^2}\right) \cdot N_a - \frac{10^3 (2e)^2 N}{R_0 c^2} \cdot N_a^{5/3}, \tag{2}$$

wo

$$a = \frac{10^3 \cdot N C}{c^2} = \frac{10^3 \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot C}{(3 \cdot 10^{10})^2} = 6{,}73 \cdot 10^5 \cdot C,$$

$$b = \frac{10^3 \cdot (2e)^2 N}{R_0 c^2} = \frac{10^3 \cdot (2 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}}{2{,}5 \cdot 10^{-13} (3 \cdot 10^{10})^2} = 2{,}451$$

ist. Auf diese Weise kann a nach der Formel:

$$a = \Delta_a + b N_a^{2/3} \tag{3}$$

berechnet werden. Bei Anwendung der Werte Δ_a, die für eine Reihe von Kernen[1]) bestimmt sind, sind die Werte a berechnet, die in der Tabelle 4 aufgeführt sind.

Tabelle 4.

Symbol	C	O	Ne	Ar	Kr	Sn	Xe	Hg	Pb
$N_a = \frac{Z}{2}$	3	4	5	9	18	25	27	40	41
Δ_a	0,91	2,16	2,82	4,81 [2])	6,37	5,09	4,12	2,04	2,06
a	6,01	8,34	9,99	15,41	23,20	26,05	26,18	30,71	31,20
$N_a \cdot \frac{a_\infty - a}{a} = K$	19,4	17,6	17,5	17,3	16,9	18,2	19,4	18,6	18,1

[1]) E. Gapon, l. c. S. 679.

[2]) In der ersten Arbeit ist aus Versehen in der Tabelle 1 3,90 anstatt 4,81 gesetzt.

Diese Angaben zeigen, daß mit dem Anwachsen von N_a der Koeffizient a ebenfalls anwächst. Die Gesetzmäßigkeit dieses Anwachsens ist in der graphischen Darstellung ersichtlich, wo auf der Abszissenachse die Größen $1/a$, auf der Ordinatenachse $-\frac{1}{N_a}$ eingetragen sind.

Aus der graphischen Darstellung geht hervor, daß

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty}\left(1 + \frac{K}{N_a}\right) \tag{5}$$

ist, wo a_∞ der Wert von a bei $N_a \to \infty$, k eine Konstante ist. Aus Diagramm 2 sind die Zahlenwerte a_∞ und K graphisch wie folgt bestimmt:

$$a_\infty = 45{,}0, \quad k = 18{,}0.$$

Die Gleichung (5) wird durch die Angaben der letzten Zeile der Tabelle 1 bestätigt, wo bei $a_\infty = 45$ die Werte K berechnet sind; nur für die drei Kerne (C, Kr, Xe) ergibt sich eine Abweichung von $K = 18$.

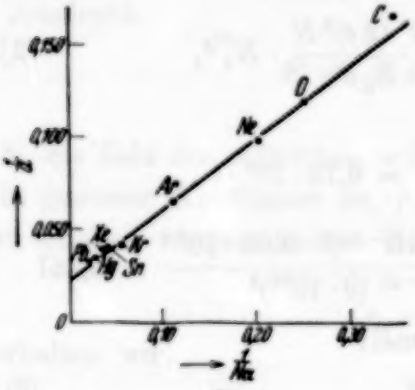


Fig. 1.
$1/a$ als Funktion von $1/N_a$.

Wenn man die Gleichung (5) berücksichtigt, so kann die Gleichung (3) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\Delta_a = \frac{a_\infty}{1 + \frac{K}{N_a}} - b\,N_a^{2/3}. \tag{6}$$

Die Gleichung (6) gestattet folgende zwei wichtige Aufgaben zu lösen: 1. den Wert N_a, bei welchem Δ_a ein Minimum hat, und 2. den Wert N_a, bei welchem Δ_a gleich Null ist, d. h. die Grenze des periodischen Systems zu bestimmen. Aus der Gleichung (6) folgt, daß $\Delta_a = \min$ ist, bei dem Wert N_{am}, der aus der folgenden Gleichung bestimmt wird:

$$\frac{(N_{am} + K)^2}{N_{am}^{1/3}} = \frac{3\,K\,a_\infty}{2\,b},$$

woraus wir nach der Methode der folgerechten Annäherung finden:

$$N_{am} = 18, \quad Z = 36\,(\mathrm{Kr}).$$

Ferner ist $\Delta_a = 0$ bei dem Wert N_{a0}:

$$\frac{N_{a0} + K}{N_{a0}^{1/3}} = \frac{a\,\infty}{b},$$

woraus wir $$N_{a\,0} = 49, \quad Z = 98$$

ableiten, d. h. das periodische System endet bei Z um 6 Einheiten höher als Uran.

Dieselben Resultate werden graphisch aus Fig. 2 erhalten, wo auf der Abszissenachse die Werte N_a eingetragen sind, auf der Ordinatenachse die Werte a und $bN_a^{2/3}$.

Die Entfernung zwischen zwei Kurven auf der zur Ordinate parallelen Linie ist gleich Δ_a. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß die Gleichung (6) tat-

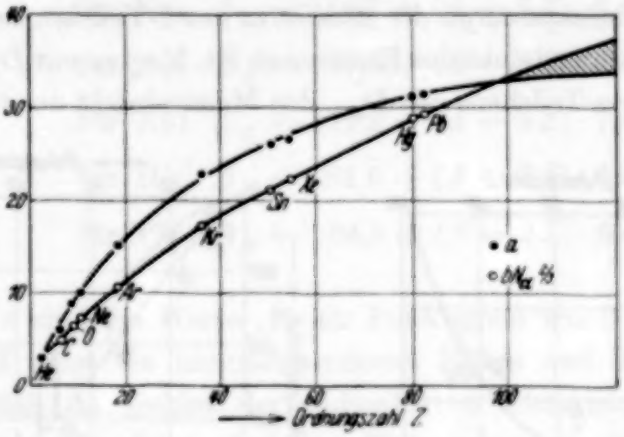


Fig. 2.

sächlich die Abhängigkeit Δ_a von N_a richtig ausdrückt. Das Gebiet der absolut unstabilen Kerne ist schraffiert.

Auf diese Weise ist die Formel (6) die Gleichung der Massendefektkurve des α-Konglomerats bis zum Ende des periodischen Systems.

§ 4. Der Massendefekt des α-Konglomerats. In der vorhergehenden Arbeit[1]) war der Massendefekt des α-Konglomerats auf ein α-Teilchen berechnet; für die Kurve Δ_a haben wir die Gleichung (6). Wenn wir den Massendefekt auf das α-Konglomerat berechnen, so erhalten wir:

$$N_a \Delta_a = a N_a - b N_a^{5/3} \tag{7a}$$

oder

$$N_a \Delta_a = \frac{a\infty}{1 + \frac{K}{N_a}} \cdot N_a - b N_a^{5/3}. \tag{7b}$$

Das Minimum der Größe $N_a \Delta_a$ finden wir aus der Gleichung:

$$\frac{(N_a + K)^2}{N_a^{1/3}(N_a + 2K)} = \frac{3}{5}\frac{a\infty}{b},$$

[1]) E. N. Gapon, l. c.

woraus wir ersehen, daß $(N_\alpha \Delta_\alpha)_{min}$ bei Ce ($N_\alpha = 29$) liegt. In Tabelle 5 sind die $N_\alpha \Delta_\alpha$ für eine Reihe von Kernen gegeben; aus Fig. 3 ist die Abhängigkeit $(N_\alpha \Delta_\alpha)$ von N_α ersichtlich.

Tabelle 5.

Z	6 (C)	8 (O)	10 (Ne)	18 (Ar)	36 (Kr)	50 (Sn)	54 (Xe)	80 (Hg)	82 (Pb)
$N_\alpha \Delta_\alpha$ . . .	2,73	8,64	14,10	43,29	114,66	127,25	111,24	81,6	84,46

§ 5. Die Bindungsenergie der Atomkerne aus α-Teilchen und Neutronen[1]). Wenn wir den Massendefekt des Kerns nach St. Meyer mit D_M, den Massendefekt des freien α-Teilchens mit $D_{0\alpha}$, den Massendefekt des freien Neutrons

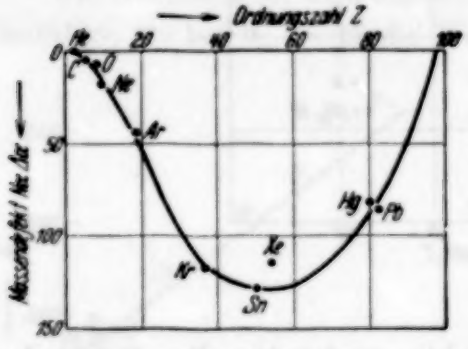


Fig. 3.
Massendefekt $N_\alpha \Delta_\alpha$ als Funktion von Z.

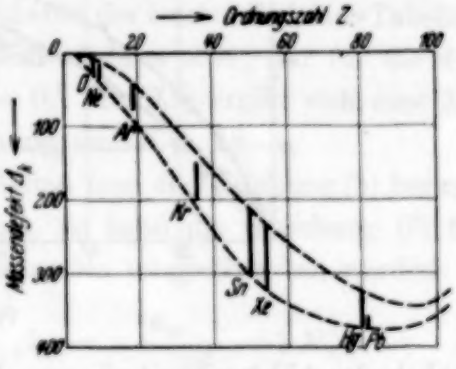


Fig. 4.
Massendefekt Δ_K als Funktion von Z.

mit $D_{0\beta}$ bezeichnen, so wird der Massendefekt des Kerns im Verhältnis zu den α-Teilchen und Neutronen Δ_K gleich

$$\Delta_K = D_M - N_\alpha D_{0\alpha} - N_\beta D_{0\beta} \tag{8}$$

sein. Weiter haben wir:

$$D_{0\alpha} = 28{,}96,$$

$$D_{0\beta} = 1{,}08,$$

andererseits:

$$\Delta_K = N_\alpha \Delta_\alpha + N_\beta \Delta_\beta, \tag{9}$$

wo

$$\Delta_\alpha = D_\alpha - 28{,}96,$$

$$\Delta_\beta = D_\beta - 1{,}08$$

sind.

[1]) Vgl. auch D. Iwanenko, Nature **130**, 892, 1932; A. Landé, Phys. Rev. **43**, 620, 624, 1933.

In Tabelle 6 sind die Werte Δ_K nach der Gleichung (8) berechnet, andererseits sind dieselben Größen Δ_K durch Summierung von $N_\alpha \Delta_\alpha$ und $N_\beta \Delta_\beta$ erhalten, wobei die Werte Δ_α und Δ_β der vorigen Arbeit entnommen sind.

Auf diese Art enthält die Tabelle 6 die Bindungsenergie der Atomkerne aus Neutronen und α-Teilchen, die Bindungsenergien des α-Konglomerats und β-Konglomerats. Die Gleichung (9) für die angegebenen Elemente sieht so aus:

$$\text{für Kr:}\quad \Delta_K = 114{,}7 + (A - 2Z)\cdot 6{,}42,$$
$$\text{für Sn:}\quad \Delta_K = 127{,}2 + (A - 2Z)\cdot 7{,}42,$$
$$\text{für Xe:}\quad \Delta_K = 111{,}2 + (A - 2Z)\cdot 7{,}42,$$
$$\text{für Hg:}\quad \Delta_K = 81{,}6 + (A - 2Z)\cdot 6{,}42,$$
$$\text{für Pb:}\quad \Delta_K = 84{,}5 + (A - 2Z)\cdot 6{,}42.$$

In Fig. 4 sind die Werte Δ_K als Funktionen von Z eingetragen. Die Kurve Δ_K, Z zeigt ein ununterbrochenes Fallen und ihr Minimum liegt augenscheinlich im Gebiet der radioaktiven Elemente. Über $Z \sim 92$ muß die Kurve anwachsen. Auf diese Weise zeigen sowohl die Kurve Δ_K, Z als Δ_α, Z die Unmöglichkeit des Bestehens von Kernen mit $Z > 98$ bis 100.

Wenn man die Abhängigkeit von Δ_K bei $N_\beta = \text{const}$ als Funktion von Z betrachtet, so ordnet sich infolge des Vorhandenseins eines Minimums bei der Kurve $Z, N_\alpha \Delta_\alpha$ (Fig. 3), die Kurve Z, Δ_K bei $N_\beta = \text{const}$ folgendermaßen an:

bei $Z < 50$ bis 60 für $Z' < Z'' < Z''' \ldots$ haben wir $\Delta_K' < \Delta_K'' < \Delta_K''' \ldots$,
bei $Z > 50$ bis 60 für $Z' < Z'' < Z''' \ldots$ haben wir $\Delta_K' > \Delta_K'' > \Delta_K''' \ldots$

was z. B. in der Kurve von A. Landé[1]) angemerkt ist.

Auf Grund des oben Ausgeführten können wir folgende Formel für die Berechnung des Massendefektes der Atomkerne Δ_K von He bis U geben:

$$\Delta_K = \frac{a_\infty}{1 + \frac{K}{N_\alpha}} \cdot N_\alpha - \frac{b R_0}{r_0} \cdot N_\alpha^2 + N_\beta \Delta_\beta. \qquad (10)$$

---

[1]) A. Landé, Phys. Rev. **43**, 625 (Fig. 3), 1932.

Tabelle 6.

Ordnungszahl Z	Element	Massenzahl A	Zahl der α-Teilchen N_α	Zahl der Neutronen N_β	$\Delta_\alpha = D_\alpha - 28{,}96$	$\Delta_\beta = D_\beta - 1{,}08$	Bindungsenergie des α-Konglomerats $N_\alpha \Delta_\alpha$	Bindungsenergie des β-Konglomerats $N_\beta \Delta_\beta$	$\Delta_K = N_\alpha \Delta_\alpha + N_\beta \Delta_\beta$	Δ_K nach Gleichung (8)
8	O	16	4	0	2,16	11,17	8,6	0,0	8,6	8,7
		18	4	2				22,3	30,9	31,0
10	Ne	20	5	0	2,82	7,72	14,1	0,0	14,1	14,1
		22	5	2				15,4	29,5	29,5
18	Ar	36	9	0	4,81	7,92	43,3	0,0	43,3	43,3
		40	9	4				31,7	75,0	75,0
36	Kr	78	18	6				38,5	153,2	153,2
		80	18	8				51,4	166,1	166,1
		82	18	10	6,37	6,42	114,7	64,2	178,9	178,9
		83	18	11				70,6	185,3	185,8
		84	18	12				77,0	191,7	191,8
		86	18	14				89,9	204,6	203,6
50	Sn	112	25	12				89,0	216,2	216,0
		114	25	14				103,9	231,1	230,9
		115	25	15				111,3	238,5	239,8
		116	25	16				118,7	245,9	245,7
		117	25	17				126,1	253,3	253,6
		118	25	18	5,09	7,42	127,2	133,6	260,8	260,6
		119	25	19				141,0	268,2	268,5
		120	25	20				148,4	275,6	275,4
		121	25	21				155,8	283,0	283,3
		122	25	22				163,2	290,4	291,2
		124	25	24				178,1	305,3	305,1
54	Xe	124	27	16				118,7	229,9	230,8
		126	27	18				133,6	244,8	245,6
		128	27	20				148,4	259,6	261,5
		130	27	22	4,12	7,42	111,2	163,2	274,4	274,3
		131	27	23				170,7	281,7	282,2
		132	27	24				178,1	289,3	289,2
		134	27	26				192,9	304,1	304,0
		136	27	28				207,8	319,0	317,8
80	Hg	196	40	36				231,1	312,7	313,7
		198	40	38				244,0	325,6	325,6
		199	40	39				250,4	332,0	331,5
		200	40	40	2,04	6,42	81,6	256,8	338,4	338,4
		201	40	41				263,2	344,8	345,3
		202	40	42				269,6	351,2	351,2
		204	40	44				282,5	364,1	365,1
82	Pb	206	41	42				269,6	354,1	354,3
		207	41	43	2,06	6,42	84,5	276,0	360,5	360,2
		208	41	44				282,4	366,9	367,1

§ 6. Der Durchmesser des α-Teilchens. Aus der Gleichung (6) für den Heliumkern haben wir:

$$\Delta_a = \frac{a_\infty}{1+K} - \frac{b\,R_0}{r_a} = 0,$$

wo wir für den Durchmesser des Heliumkerns folgende Werte finden:

$$r_a = \frac{b\,R_0\,(1+K)}{a_\infty} = \frac{2{,}451 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-13} \cdot 19}{45} = 2{,}6 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}.$$

die mit den durch andere Methoden bestimmten Größen zusammenfallen.

Zur Theorie des Atomkerns. V.

Von **E. N. Gapon** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Mai 1933.)

In der vorliegenden Arbeit sind die Schemata der Kernumwandlungen der leichten Elemente durch die α-Teilchen, Protone und Neutrone und die Schemata des radioaktiven α- und β-Zerfalls geprüft.

§ 1. Klassifikation der Atomkerne der leichten Elemente. Leichte Elemente nennen wir die Elemente der kleinen Perioden des periodischen Systems (H—Ar). Wie in einer der vorhergehenden Arbeiten gezeigt war, haben wir in der genannten Reihe folgende fünf Typen von Atomkernen (n = Neutron, p = Proton):

Tabelle 1.

Kerntype	$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m$	$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \end{Bmatrix}$	$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \end{Bmatrix}$	$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ p \end{Bmatrix}$	$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix}$
Ladungszahl Z	$2m$	$2m$	$2m$	$2m+1$	$2m+1$
Massenzahl A	$4m, 2Z$	$4m+1, 2Z+1$	$4m+2, 2Z+2$	$4m+2, 2Z$	$4m+3, 2Z+1$

Die Kerne Cl_{37} und Cl_{39} gehören zu den Typen:

$$Cl_{37}: \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_4 \\ p \end{Bmatrix} (m = 8), \quad Cl_{39}: \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_6 \\ p \end{Bmatrix} (m = 8).$$

Der Kern Ar_{40} gehört zum Typus:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_4 \end{Bmatrix} (m = 9).$$

Der Typus des Kerns bestimmt grundsätzlich die Richtung der Zertrümmerung.

§ 2. Klassifikation der Prozesse der Kernumwandlung. Wir betrachten die Prozesse der Kernumwandlungen durch α-Teilchen der radioaktiven Elemente, schnellen Protonen und Neutronen. Die genannten Kernumwandlungen können folgenderweise klassifiziert werden:

1. Klasse. Prozesse mit Einfangung des Teilchens durch den Kern.

1. Emission des Neutrons mit Einfangung des α-Teilchens durch den Kern.
2. Emission des Protons mit Einfangung des α-Teilchens durch den Kern.
3. Emission des Neutrons mit Einfangung des Protons durch den Kern.

4. Emission des α-Teilchens mit Einfangung des Protons durch den Kern.
5. Emission des Protons mit Einfangung des Neutrons durch den Kern.
6. Emission des α-Teilchens mit Einfangung des Neutrons durch den Kern.

II. Klasse. Prozesse ohne Einfangung des Teilchens durch den Kern.

7. Emission des Neutrons ohne Einfangung des α-Teilchens durch den Kern.
8. Emission des Protons ohne Einfangung des α-Teilchens durch den Kern.
9. Emission des Neutrons ohne Einfangung des Protons durch den Kern.
10. Emission des α-Teilchens ohne Einfangung des Protons durch den Kern.
11. Emission des Protons ohne Einfangung des Neutrons durch den Kern.
12. Emission des α-Teilchens ohne Einfangung des Neutrons durch den Kern.

§ 3. Kernumwandlung der Atomkerne und Stabilität des Kernproduktes. Bei Umwandlung des Atomkerns muß eine Bedingung erfüllt sein, nämlich, daß das Resultat des Prozesses einen stabilen Kern ergibt. Stabile Kerne sind in der Reihe H—Ar gut bekannt und sind einer bestimmten Gesetzmäßigkeit der Einlagerung von Protonen und Neutronen unterworfen[1]). *Wenn sich als Resultat der Kernumwandlung ein Kern bilden soll, der in der Reihe der stabilen Kerne fehlt, so kann eine derartige Kernumwandlung nicht stattfinden.* In den nachstehenden Tabellen 2 und 3 sind die Resultate der Analyse der Prozesse der Kernumwandlung von Li_6 bis Ar_{40} gegeben. Alle Kerne sind numeriert, vom einfachsten Kern Neutron n (1), H_2 (2), H_3 (3), He_4 (4), He_5 (5) usw. angefangen. Diese Kernnummer ist unter das Symbol K gestellt; Z ist die Ladungszahl. Die Ziffern 1, 2 usw. geben den Typus der Umwandlung, in Übereinstimmung mit der oben angeführten Klassifikation; in diesen Spalten sind die Formeln des Kernproduktes aufgestellt. Wenn das Kernprodukt nicht zu den stabilen Kernen gehört, so ist die gegebene Umwandlung unmöglich (Zeichen: minus), im Gegenteil möglich (Zeichen: plus). Es ist noch zu bemerken, daß der Kern S_{36} in die Tabelle eingeschlossen ist, dessen Existenz auf Grund der Gesetzmäßigkeit in der Isotopenreihe notwendigerweise zugelassen werden muß.

[1]) E. Gapon, ZS. f. Phys. **79**, 676, 1932.

Tabelle 2. Umwandlungen erster Klasse.

K	Z	Symbol	1	2	3	4	5	6
6	3	Li_6	B_9 —	Be_9 +	Be_6 —	He_3 —	He_6 —	H_3 +
7	3	Li_7	B_{10} +	Be_{10} —	Be_7 —	He_4 +	He_7 —	H_4 —
8	4	Be_8	C_{11} —	B_{11} +	B_8 —	Li_5 —	Li_8 —	He_5 +
9	4	Be_9	C_{12} +	B_{12} —	B_9 —	Li_6 +	Li_9 —	He_6 —
10	5	B_{10}	N_{13} —	C_{13} +	C_{10} —	Be_7 —	Be_{10} —	Li_7 +
11	5	B_{11}	N_{14} +	C_{14} —	C_{11} —	Be_8 +	Be_{11} —	Li_8 —
12	6	C_{12}	O_{15} —	N_{15} +	N_{12} —	B_9 —	B_{12} —	Be_9 +
13	6	C_{13}	O_{16} +	N_{16} —	N_{13} —	B_{10} +	B_{13} —	Be_{10} —
14	7	N_{14}	F_{17} —	O_{17} +	O_{14} —	C_{11} —	C_{14} —	B_{11} +
15	7	N_{15}	F_{18} —	O_{18} +	O_{15} —	C_{12} +	C_{15} —	B_{12} —
16	8	O_{16}	Ne_{19} —	F_{19} +	F_{16} —	N_{13} —	N_{16} —	C_{13} +
17	8	O_{17}	Ne_{20} +	F_{20} —	F_{17} —	N_{14} +	N_{17} —	C_{14} —
18	8	O_{18}	Ne_{21} +	F_{21} —	F_{18} —	N_{15} +	N_{18} —	C_{15} —
19	9	F_{19}	Na_{22} —	Ne_{22} +	Ne_{19} —	O_{16} +	O_{19} —	N_{16} —
20	10	Ne_{20}	Mg_{23} —	Na_{23} +	Na_{20} —	F_{17} —	F_{20} —	O_{17} +
21	10	Ne_{21}	Mg_{24} +	Na_{24} —	Na_{21} —	F_{18} —	F_{21} —	O_{18} +
22	10	Ne_{22}	Mg_{25} +	Na_{25} —	Na_{22} —	F_{19} +	F_{22} —	O_{19} —
23	11	Na_{23}	Al_{26} —	Mg_{26} +	Mg_{23} —	Ne_{20} +	Ne_{23} —	F_{20} —
24	12	Mg_{24}	Si_{27} —	Al_{27} +	Al_{24} —	Na_{21} —	Na_{24} —	Ne_{21} +
25	12	Mg_{25}	Si_{28} +	Al_{28} —	Al_{25} —	Na_{22} —	Na_{25} —	Ne_{22} +
26	12	Mg_{26}	Si_{29} +	Al_{29} —	Al_{26} —	Na_{23} +	Na_{26} —	Ne_{23} —
27	13	Al_{27}	P_{30} —	Si_{30} +	Si_{27} —	Mg_{24} +	Mg_{27} —	Na_{24} —
28	14	Si_{28}	S_{31} —	P_{31} +	P_{28} —	Al_{25} —	Al_{28} —	Mg_{25} +
29	14	Si_{29}	S_{32} +	P_{32} —	P_{29} —	Al_{26} —	Al_{29} —	Mg_{26} +
30	14	Si_{30}	S_{33} +	P_{33} —	P_{30} —	Al_{27} +	Al_{30} —	Mg_{27} —
31	15	P_{31}	Cl_{34} —	S_{34} +	S_{31} —	Si_{28} +	Si_{31} —	Al_{28} —
32	16	S_{32}	Ar_{35} —	Cl_{35} +	Cl_{32} —	P_{29} —	P_{32} —	Si_{29} —
33	16	S_{33}	Ar_{36} +	Cl_{36} —	Cl_{33} —	P_{30} —	P_{33} —	Si_{30} +
34	16	S_{34}	Ar_{37} —	Cl_{37} +	Cl_{34} —	P_{31} +	P_{34} —	Si_{31} —
35	16	S_{36}	Ar_{39} —	Cl_{39} +	Cl_{36} —	P_{33} —	P_{36} —	Si_{33} —
36	17	Cl_{35}	K_{38} —	Ar_{38} —	Ar_{35} —	S_{32} +	S_{35} —	P_{32} —
37	17	Cl_{37}	K_{40} —	Ar_{40} +	Ar_{37} —	S_{34} +	S_{37} —	P_{34} —
38	17	Cl_{39}	K_{42} —	Ar_{42} —	Ar_{39} —	S_{36} +	S_{39} —	P_{36} —
39	18	Ar_{36}	Ca_{39} —	K_{39} +	K_{36} —	Cl_{33} —	Cl_{36} —	S_{33} +
40	18	Ar_{40}	Ca_{43} —	K_{43} —	K_{40} —	Cl_{37} +	Cl_{40} —	S_{37} —

§ 4. Prüfung der Resultate. Betrachten wir die wichtigsten Resultate, die sich aus Tabelle 2 und 3 ergeben.

a) Charakteristik der Typen 1 und 2. Die Prozesse der Kernumwandlungen, die von der Emission des Protons begleitet sind, können zu zwei Gruppen gerechnet werden. Erste Gruppe: Die Emission des Protons ist die Folge der Zertrümmerung des Kern-α-Teilchens:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m + \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} + \vec{p} \quad (Be_8, C_{12}, O_{16}, Ne_{20}, Mg_{24}, Si_{28}, S_{32}, Ar_{36}).$$

Es ist augenscheinlich, daß dieser Prozeß infolge der Festigkeit des α-Teilchens mit großer Schwierigkeit vor sich gehen muß, und die Protonen

Tabelle 3. Umwandlungen zweiter Klasse.

K	Z	Symbol	7	8	9	10	11	12
6	3	Li_6	Li_5 —	He_5 +	Li_5 —	He_2 +	He_5 +	He +
7	3	Li_7	Li_6 +	He_6 —	Li_6 +	H_3 +	He_6 —	H_3 +
8	4	Be_8	Be_7 —	Li_7 +	Be_7 —	He_4 +	Li_7 +	He_4 +
9	4	Be_9	Be_8 +	Li_8 —	Be_8 +	He_5 +	Li_8 —	He_5 +
10	5	B_{10}	B_9 —	Be_9 +	B_9 —	Li_6 +	Be_9 +	Li_6 +
11	5	B_{11}	B_{10} +	Be_{10} —	B_{10} +	Li_7 +	Be_{10} —	Li_7 +
12	6	C_{12}	C_{11} —	B_{11} +	C_{11} —	Be_8 +	B_{11} +	Be_8 +
13	6	C_{13}	C_{12} +	B_{12} —	C_{12} +	Be_9 +	B_{12} —	Be_9 +
14	7	N_{14}	N_{13} —	C_{13} +	N_{13} —	B_{10} +	C_{13} +	B_{10} +
15	7	N_{15}	N_{14} +	C_{14} —	N_{14} +	B_{11} +	C_{14} —	B_{11} +
16	8	O_{16}	O_{15} —	N_{15} +	O_{15} —	C_{12} +	N_{15} +	C_{12} +
17	8	O_{17}	O_{16} +	N_{16} —	O_{16} +	C_{13} +	N_{16} —	C_{13} +
18	8	O_{18}	O_{17} +	N_{17} —	O_{17} +	C_{14} —	N_{17} —	C_{14} —
19	9	F_{19}	F_{18} —	O_{18} +	F_{18} —	N_{15} +	O_{18} +	N_{15} +
20	10	Ne_{20}	Ne_{19} —	F_{19} +	Ne_{19} —	O_{16} +	F_{19} +	O_{16} +
21	10	Ne_{21}	Ne_{20} +	F_{20} —	Ne_{20} +	O_{17} +	F_{20} —	O_{17} +
22	10	Ne_{22}	Ne_{21} +	F_{21} —	Ne_{21} +	O_{18} +	F_{21} —	O_{18} +
23	11	Na_{23}	Na_{22} —	Ne_{22} +	Na_{22} —	F_{19} +	Ne_{22} +	F_{19} +
24	12	Mg_{24}	Mg_{23} —	Na_{23} +	Mg_{23} —	Ne_{20} +	Na_{23} +	Ne_{20} +
25	12	Mg_{25}	Mg_{24} +	Na_{24} —	Mg_{24} +	Ne_{21} +	Na_{24} —	Ne_{21} +
26	12	Mg_{26}	Mg_{25} +	Na_{25} —	Mg_{25} +	Ne_{22} +	Na_{25} —	Ne_{22} +
27	13	Al_{27}	Al_{26} —	Mg_{26} +	Al_{26} —	Na_{23} +	Mg_{26} +	Na_{23} +
28	14	Si_{28}	Si_{27} —	Al_{27} +	Si_{27} —	Mg_{24} +	Al_{27} +	Mg_{24} +
29	14	Si_{29}	Si_{28} +	Al_{28} —	Si_{28} +	Mg_{25} +	Al_{28} —	Mg_{25} +
30	14	Si_{30}	Si_{29} +	Al_{29} —	Si_{29} +	Mg_{26} +	Al_{29} —	Mg_{26} +
31	15	P_{31}	P_{30} —	Si_{30} +	P_{30} —	Al_{27} +	Si_{30} +	Al_{27} +
32	16	S_{32}	S_{31} —	P_{21} +	S_{31} —	Si_{28} +	P_{31} +	Si_{28} +
33	16	S_{33}	S_{32} +	P_{32} —	S_{32} +	Si_{29} +	P_{32} —	Si_{29} +
34	16	S_{34}	S_{33} —	P_{33} —	S_{33} +	Si_{30} +	P_{33} —	Si_{30} +
35	16	S_{36}	S_{35} —	P_{35} —	S_{35} —	Si_{32} —	P_{35} —	Si_{32} —
36	17	Cl_{35}	Cl_{34} —	S_{34} —	Cl_{34} —	P_{31} +	S_{34} +	P_{31} +
37	17	Cl_{37}	Cl_{36} —	S_{36} —	Cl_{36} —	P_{33} —	S_{36} +	P_{33} —
38	17	Cl_{39}	Cl_{38} —	S_{38} —	Cl_{38} —	P_{35} —	S_{38} —	P_{35} —
39	18	Ar_{36}	Ar_{35} —	Cl_{35} +	Ar_{35} —	S_{32} +	Cl_{35} +	S_{32} +
40	18	Ar_{40}	Ar_{39} —	Cl_{39} +	Ar_{39} —	S_{36} +	Cl_{39} +	S_{36} +

werden tatsächlich nicht aus den ersten drei Kernen (Be_8, C_{12} und O_{16}) herausgeschleudert; aus den übrigen Kernen haben sie, obgleich sie herausgeschleudert werden, eine sehr geringe Reichweite.

Zweite Gruppe: Die Ausschleuderung des Kernprotons:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ p \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m+1} \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + \overrightarrow{p} \ (Li_6,\ B_{10},\ N_{14}),$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m+1} \begin{Bmatrix} n\,n \\ \end{Bmatrix} + \overrightarrow{p} \ (N_{15},\ F_{19},\ Na_{23},\ Al_{27},\ P_{31},\ Cl_{35}).$$

Bei den Kernen dieser Gruppe geht, wie wir aus den Versuchen von E. Rutherford wissen, die Ausschleuderung der Protonen leicht vor sich.

Die Prozesse der Kernumwandlung mit Emission des Neutrons gehören alle zu einer Gruppe: das freie Kernneutron wird ausgeschleudert:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m+1} + \overrightarrow{n} \quad (Be_9, C_{13}, O_{17}, Ne_{21}, Mg_{25}, Si_{29}, S_{33}),$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m+1} \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + \overrightarrow{n} \quad (O_{18}, Ne_{22}, Mg_{26}, Si_{30}, S_{34}),$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m+1} \begin{Bmatrix} n \\ p \end{Bmatrix} + \overrightarrow{n} \quad (Li_7, B_{11}).$$

Die geprüften Schemata erklären alle experimentellen Resultate, die im gegebenen Gebiet vorhanden sind. Bei der Kernumwandlung von Lithium müssen die ausgeschleuderten Teilchen Neutronen sein, weil das Isotop Li_6 sich in unbedeutender Häufigkeit befindet. Ebenso müssen bei der Umwandlung von Beryllium die ausgeschleuderten Teilchen Neutronen sein, weil das Isotop Be_8 nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Bei der Umwandlung von Bor bilden sich sowohl Protonen (aus B_{10}) als Neutronen (aus B_{11}), weil $B_{10} : B_{11} = 1 : 3{,}85$ ist. Kohlenstoff soll praktisch weder Protonen noch Neutronen geben. (Die Kerne C_{12} sind sehr stabil, die Kerne C_{13} sind in geringer Häufigkeit.) Die Umwandlung von Stickstoff gibt nur Protonen. Bezüglich der übrigen Kerne weisen wir darauf hin, daß bei der Umwandlung der Elemente mit geraden Z ($Z \geqq 8$) sich Neutronen nur in geringer Anzahl bilden können, weil Kerne vom Typus $4m + 1$ und $4m + 2$ nur in geringer Häufigkeit vorhanden sind. In Rücksicht auf den Prozeß der Kernumwandlung durch die α-Teilchen können die Kerne in drei genetische Reihen geordnet werden:

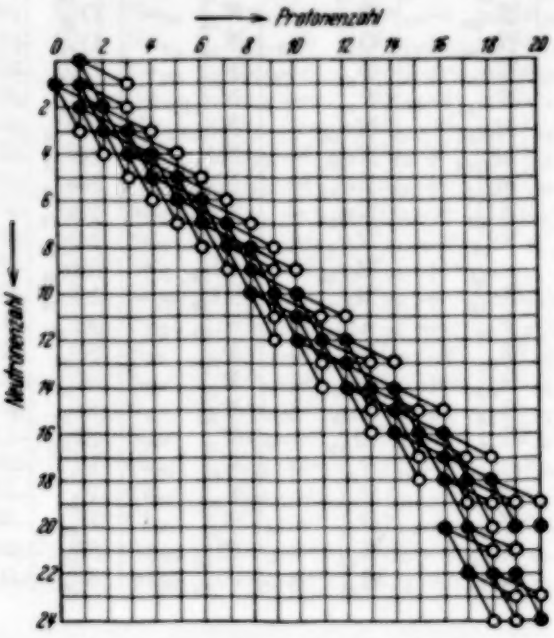


Fig. 1. Schema der Kernumwandlungen durch die α-Teilchen.

I. $H_1\,He_4\,Li_7$—$B_{10}\,C_{13}$—$O_{16}\,F_{19}\,Ne_{22}$—Mg_{25}—$Si_{28}\,P_{31}\,S_{34}\,Cl_{37}\,Ar_{40}$.

II. $H_2\,He_5$—$Be_8\,B_{11}$—$N_{14}\,O_{17}$—$Ne_{20}\,Na_{23}\,Mg_{26}$—$Si_{29}$—$S_{32}\,Cl_{35}$.

III. H_3—$Li_6\,Be_9$—$C_{12}\,N_{15}\,O_{18}$—Ne_{21}—$Mg_{24}\,Al_{27}\,Si_{30}$—$S_{33}$—$Ar_{36}$.

In Fig. 1 ist das Schema der Kernumwandlung durch die α-Teilchen dargestellt. Die schwarzen Kreise bezeichnen die stabilen Kerne, die weißen Kreise die nicht stabilen. Der Emission des Neutrons entspricht in der Figur die Verschiebung um zwei Quadrate nach rechts und ein Quadrat nach unten. Der Emission des Protons entspricht in der Figur die Verschiebung um zwei Quadrate nach unten und ein Quadrat nach rechts. Der Prozeß der Umwandlung mit Emission des gegebenen Teilchens (Proton oder Neutron) ist möglich, wenn wir vom stabilen Kern ebenso zum stabilen Kern übergehen, was durch die gerade Verbindungslinie zwischen zwei schwarzen Kreisen symbolisiert wird.

b) Charakteristik der Typen 3 und 4. Wenn das Proton vom Kern eingefangen wird, ist die Emission des Neutrons unmöglich. Die Prozesse der Kernumwandlung durch die Protonen mit Emission des α-Teilchens beziehen sich auf zwei Gruppen. Erste Gruppe: Synthese des α-Teilchens und seine Abspaltung:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} + p = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m + \overrightarrow{\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}} \quad (\mathrm{Li}_7, \mathrm{B}_{11}, \mathrm{N}_{15}, \mathrm{F}_{19}, \mathrm{Na}_{23}, \mathrm{Al}_{27}, \mathrm{P}_{31}, \mathrm{Cl}_{35}).$$

Dieser Prozeß muß verhältnismäßig leicht vor sich gehen. Zweite Gruppe: Ausschleuderung des Kern-α-Teilchens (künstlicher α-Zerfall des Kerns):

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + p = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m-1} \begin{Bmatrix} n \\ p \end{Bmatrix} + \overrightarrow{\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}} \quad (\mathrm{Be}_9, \mathrm{C}_{13}, \mathrm{O}_{17})$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ \end{Bmatrix} + p = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m-1} \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} + \overrightarrow{\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}} \quad (\mathrm{O}_{18}, \mathrm{Ne}_{22}, \mathrm{Mg}_{26}, \mathrm{Si}_{30}, \mathrm{S}_{34}).$$

Aus den experimentellen Angaben von J. Cockroft und E. Walton[1]) ist bekannt, daß die intensivste Umwandlung im Falle Li, Be, B, C, Na, Al und Ca statthat, was mit den theoretischen Erwartungen zusammenfällt. Wir merken an, daß im Falle der Umwandlung C mit Einfangung des Protons sich die α-Teilchen infolge der unbedeutenden Anzahl der Kerne C_{13} in geringer Menge bilden müssen. Der Umstand, daß die Zahl der Szintilationen bei der Umwandlung von C größer ist als bei der Umwandlung von Be_9 oder Al, zeigt, daß bei Umwandlung von C_{12} eine Einfangung des Protons nicht stattfindet. Die ausgeführten Darstellungen gestatten auch die Umwandlung der schweren Kerne zu erklären. So gibt Fe gar keinen Umwandlungseffekt, während Ni und Cu einen bedeutenden Effekt geben. Bei der Umwandlung Fe müssen sich $Fe_{54} \to Mn_{51}$, $Fe_{56} \to Mn_{53}$ bilden,

[1]) J. Cockroft u. E. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 619; **137**, 229, 1932.

d. h. Kerne, die nicht vorhanden sind. Bei der Umwandlung Co haben wir $Co_{59} \rightarrow Fe_{56}$, bei Umwandlung Cu haben wir $Cu_{63} \rightarrow Ni_{60}$, $Cu_{65} \rightarrow Ni_{62}$. Die Kerne Fe_{56} und Ni_{60} sind stabil, deshalb ist der Prozeß der Umwandlung mit Einfangung des Protons bei Co und Cu möglich.

c) Charakteristik der Typen 5 und 6. Wenn das Neutron vom Kern eingefangen wird, so ist die Emission des Protons unmöglich. Die Prozesse der Kernumwandlung durch die Neutronen mit Emission des α-Teilchens gehören zu einer Gruppe: das Kern-α-Teilchen wird ausgeschleudert (künstlicher α-Zerfall des Kerns):

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m + n = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m-1} \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + \overrightarrow{\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}} \quad (Be_8, C_{12}, O_{16}, Ne_{20}, Mg_{24}, Si_{28}, S_{32}, Ar_{36}).$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + n = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m-1} \begin{Bmatrix} n\,n \\ \end{Bmatrix} + \overrightarrow{\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}} \quad (Ne_{21},\ Mg_{25},\ Si_{29},\ S_{33}).$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ p \end{Bmatrix} + n = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m-1} \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} + \overrightarrow{\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}} \quad (Li_6,\ B_{10},\ N_{14}).$$

Die Umwandlung der Stickstoffkerne durch die Neutrone ist schon von N. Feather[1]) beobachtet worden. Die Umwandlung der Borkerne muß leicht vor sich gehen. Was die übrigen der Umwandlung fähigen Kerne $A = 4\,m$ betrifft, so wird dieser Prozeß wahrscheinlich infolge der Stabilität dieser Kerne in geringerem Maße vor sich gehen.

d) Charakteristik der Typen 7 und 8. Die von der Kernumwandlung durch die α-Teilchen ohne ihre Einfangung erhaltenen Resultate unterscheiden sich in nichts von den Resultaten der Kernumwandlung mit ihrer Einfangung. Nur in bezug auf den Kern N_{15} gibt es einen Unterschied: der Kern N_{15} kann Neutrone geben, wenn der Prozeß ohne Einfangung des α-Teilchens vor sich geht.

e) Charakteristik der Typen 9 und 10. Wenn die Protone nicht vom Kern eingefangen werden, so ist eine Abspaltung der Neutrone folgender Kerne möglich:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + p = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m + \overrightarrow{n} + p \quad (Be_9, C_{13}, O_{17}, Ne_{21}, Mg_{25}, Si_{29}, S_{33}).$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ \end{Bmatrix} + p = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + \overrightarrow{n} + p \quad (O_{18},\ Ne_{22},\ Mg_{26},\ Si_{30},\ S_{34}).$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} + p = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ p \end{Bmatrix} + \overrightarrow{n} + p \quad (Li_7,\ B_{11},\ N_{15}).$$

[1]) N. Feather, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 709. 1932.

Der Umstand, daß bei der Kernumwandlung von Li, Be, B usw. Neutrone nicht beobachtet werden, deutet auf die geringe Wahrscheinlichkeit des Prozesses 9 hin. Die Abspaltung der α-Teilchen nach Schema 10 ist bei fast allen Kernen möglich, aber dieser Prozeß ist ebenfalls wenig wahrscheinlich.

f) Charakteristik der Typen 11 und 12. Abspaltung der Protonen ohne Einfangung des Neutrons ist möglich bei Kernen folgender Typen:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ p \end{Bmatrix} + n = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + \overrightarrow{p} + n \quad (Li_6,\ B_{10},\ N_{14}),$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} + n = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n\,n \\ \end{Bmatrix} + \overrightarrow{p} + n \quad (F_{19},\ Na_{23},\ Al_{27},\ P_{31},\ Cl_{35}),$$

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m + n = \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m-1} \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} + \overrightarrow{p} + n\,(Be_8, C_{12}, O_{16}, Ne_{20}, Mg_{24}, Si_{28}, S_{32}, Ar_{36}).$$

Diese Prozesse finden augenscheinlich auch nicht statt. Was den speziellen Prozeß 12 angeht, so fällt er mit dem Prozeß 10 zusammen. Ebenso wie augenscheinlich die Prozesse 7 und 9 oder 8 und 11 gleich sind.

Auf diese Weise können auf Grund der Bestimmung einer Reihe stabiler Kerne alle Tatsachen der Kernumwandlung durch α-Teilchen, Protone und Neutrone sehr einfach bestimmt werden.

§ 5. Radioaktive Reihen. Bei dem radioaktiven Zerfall haben wir drei Typen von Umwandlungen[1]).

I. Ausschleuderung des α-Teilchens aus dem α-Konglomerat:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_x \xrightarrow{\alpha} \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{m-1} \begin{Bmatrix} n_x \end{Bmatrix}.$$

II. Ausschleuderung des α-Teilchens aus dem β-Konglomerat:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_x \xrightarrow{\alpha} \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_{x-4} \\ \beta_2 \end{Bmatrix} \xrightarrow{\beta} \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_{x-4} \\ \beta \end{Bmatrix} \xrightarrow{\beta} \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_{x-4} \end{Bmatrix}.$$

III. Ausschleuderung des Elektrons aus dem β-Konglomerat:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_x \xrightarrow{\beta} \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_{x-4} \\ \alpha \\ \beta \end{Bmatrix} \begin{matrix} \xrightarrow{\alpha} \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_{x-4} \\ \beta \end{Bmatrix} \xrightarrow{\beta} \\ \xrightarrow{\beta} \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_{x-4} \\ \alpha \end{Bmatrix} \xrightarrow{\alpha} \end{matrix} \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_m \begin{Bmatrix} n_{x-4} \end{Bmatrix}.$$

In Tabelle 4 sind die Schemata des radioaktiven Zerfalls von Uran, Thorium und Protactinium angegeben.

[1]) Vgl. L. Meitner, ZS. f. Phys. **4**, 146, 1921.

Tabelle 4.

Element	α-Konglomerat	β-Konglomerat	Bezeichnung d. Teilchens	Element	α-Konglomerat	β-Konglomerat	Bezeichnung d. Teilchens	Element	α-Konglomerat	β-Konglomerat	Bezeichnung d. Teilchens
U_I	46 α	54 n	α	Th	45 α	52 n	α	Pa	45 α + 1 p	50 n	α
$U X_1$	46 α	50 n + 2 β	β	Ms Th_1	45 α	48 n + 2 β	β	Ac	45 α + 1 p	46 n + 2 β	—
$U X_2$ (U Z)	46 α	50 n + β	β	Ms Th_2	45 α	48 n + β	β	Ac'	45 α	47 n + 1 β	β
U_{II}	46 α	50 n	α	Ra Th	45 α	48 n	α	Ra Ac	45 α	47 n	α
J_0	45 α	50 n	α	Th X	44 α	48 n	α	Ac X	44 α	47 n	α
Ra	44 α	50 n	α	Th Em	43 α	48 n	α	Ac Em	43 α	47 n	α
Ra Em	43 α	50 n	α	Th A	42 α	48 n	α	Ac A	42 α	47 n	α
Ra A	42 α	50 n	α	**Th B**	41 α	48 n	β	**Ac B**	41 α	47 n	β
Ra B	41 α	50 n	β	Th C	41 α	44 n + α + β	β, α	Ac C	41 α	43 n + α + β	β, α
Ra C	41 α	46 n + α + β	β, α	Th C'	41 α	44 n + α	α	Ac C'	41 α	43 n + α	α
Ra C'	41 α	46 n + α	α	Th C''	41 α	44 n + β	β	Ac C''	41 α	43 n + β	β
Ra C''	41 α	46 n + β	β	Th D	41 α	44 n	—	Ac D	41 α	43 n	—
Ra D	41 α	46 n	β								
Ra E	41 α	42 n + α + β	β, α (?)								
Ra F	41 α	42 n + α	α								
?	41 α	42 n + β	β								
Ra G	41 α	42 n	—								

Tabelle 5.

Element	α-Konglomerat	β-Konglomerat	Bezeichnung d. Teilchens	Element	α-Konglomerat	β-Konglomerat	Bezeichnung d. Teilchens	Element	α-Konglomerat	β-Konglomerat	Bezeichnung d. Teilchens
Ra C	41 α	46 n + α + β	—	Th C	41 α	44 n + α + β	—	Ac C	41 α	43 n + α + β	—
Ra C (*)	42 α	46 n + β	β, α	Th C (*)	42 α	44 n + β	β, α	Ac C (*)	42 α	43 n + β	β, α
Ra C' (*)	42 α	46 n	α	Th C' (*)	42 α	44 n	α	Ac C' (*)	42 α	43 n	α
Ra C''	41 α	46 n + β	β	Th C''	41 α	44 n + β	β	Ac C''	41 α	43 n + β	β
Ra D	41 α	46 n	β	Th D	41 α	44 n	β	Ac D	41 α	43 p	β

Bei den genannten Kernen (U, Th, Pa) fängt der Zerfall nach Schema II an. Bei Ac haben wir einen Nebenprozeß: Bildung des Kernneutrons aus Kernproton und Kernelektron. Die Tatsache der Ausschleuderung von nur einem β-Teilchen und nicht von zwei wie bei U und Th, dient als treffende Illustration der Unmöglichkeit der Existenz eines freien Elektrons im Innern des Kerns bei Vorhandensein des Kernprotons. Die Bildung des Neutrons kann auch bei RaAc stattfinden. Es ist augenscheinlich, daß der Kern vor der Umwandlung $p + e \to n$ einen größeren Energieinhalt hatte als nach der Umwandlung. Auf diese Weise sind bei den Kernen Ac und RaAc Zustände mit verschiedenen Energien möglich, und dies erklärt sowohl die γ-Strahlung bei Zerfall dieser Kerne als auch die Feinstruktur der α-Strahlen bei RaAc.

Nach dem Zerfall der Kerne U, Th und Pa nach Typus II erfolgt eine folgerechte Reihe von Umwandlungen nach Typus I. Es ist natürlich zu erwarten, daß diese Reihe von Umwandlungen dann ein Ende nehmen muß, wenn sich ein stabiles, zum α-Zerfall nicht fähiges α-Konglomerat bildet. Da aber das α-Konglomerat aus $41\,\alpha$ (Pb) ein solches ist, so ist es verständlich, weshalb eine folgerechte Reihe von α-Umwandlungen bei RaB, ThB und AcB ein Ende nimmt. Bei diesen Kernen ist eine Emission des α-Teilchens nur aus der Neutronenzone möglich, d. h. muß unvermeidlich von β-Umwandlungen begleitet sein. Tatsächlich geht von diesen Kernen an die Umwandlung nach Typus III vor sich. Es ist zu bemerken, daß aus der gegebenen Theorie die Notwendigkeit der Existenz des Elements $41\,\alpha$, $42\,n$, $1\,\beta$ hervorgeht, welches β-Strahlen ausstrahlt und sich in RaG umwandelt. Doch ist bei RaC, ThC und AcC ein anderer Umwandlungsweg möglich.

Mit (*) sind diejenigen Zustände angemerkt, die von den normalen in Tabelle 4 angeführten Zuständen abweichen. Diese Zustände sind die sogenannten „angeregten Zustände" des Kerns. Dergestalt gestattet die geprüfte Theorie zu bestimmen, welche Kerne sich im Zustande der Anregung befinden, d. h. die Emission der γ-Strahlen und die Erscheinung der Feinstruktur der α-Strahlen vorherzusehen.

Zum Schluß wollen wir uns mit der Radioaktivität des Kaliums befassen. Es wurde ohne genügenden Grund angenommen, daß die Kerne K_{39} nicht radioaktiv, die Kerne K_{41} aber radioaktiv sind. Jetzt aber kann dies bewiesen werden. Bei der Umwandlung

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_9 \begin{Bmatrix} n\,n \\ p \end{Bmatrix} \to \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_9 \begin{Bmatrix} n \\ p\,p \end{Bmatrix} + \beta \quad (K_{39} \to Ca_{39} + \beta)$$

muß sich Ca_{39} bilden, dessen Existenz durch das Prinzip $A \geqq 2Z$ ausgeschlossen ist. Die Emission des Protons:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_9 \begin{Bmatrix} n \\ p\,p \end{Bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_9 \begin{Bmatrix} n \\ p \end{Bmatrix} + p \quad (Ca_{39} \longrightarrow K_{38} + p)$$

ist ebenfalls unmöglich, weil sie zum nicht existierenden Kern K_{38} führt. Für K_{41} haben wir:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_9 \begin{Bmatrix} n_4 \\ p \end{Bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{10} \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} + \beta \quad (K_{41} \longrightarrow Ca_{41} + \beta).$$

Der Prozeß führt zum Kern Ca_{41}, welcher nicht existiert und folglich nicht stabil ist. Deshalb muß *unbedingt* die Emission des Neutrons erfolgen:

$$\begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{10} \begin{Bmatrix} n \\ \end{Bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} n\,n \\ p\,p \end{bmatrix}_{10} + n \quad (Ca_{41} \longrightarrow Ca_{40} + n).$$

Tatsächlich ist bekannt, daß der β-Zerfall von K von einer Strahlung begleitet ist, welche Neutrone darstellt und nicht γ-Strahlung, wie einige Forscher voraussetzen. Es gibt noch eine Möglichkeit, die β-Radioaktivität von K zu erklären, wenn man die Existenz der Kerne K_{40} annimmt; jedoch gibt es keine realen Beweise des Vorhandenseins dieser Kerne. Außerdem fügt sich der Kern K_{40} nicht in den Rahmen des periodischen Systems der Isotope ein, dargestellt im Isotopennetz.

Ein Beitrag zur elektrischen Aufzehrung von Gasen bei sehr geringen Drucken.

Von **W. v. Meyeren** in Karlsruhe.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1933.)

Es werden Versuche über die elektrische Aufzehrung von Luft und Wasserstoff im Druckgebiet von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg mitgeteilt. Die Aufzehrung erfolgte in einer Glühkathodenröhre besonderer Konstruktion. Zur Erzielung großer Laufstrecken der Elektronen und einer hohen Elektronendichte befand sich die Röhre in einem starken, longitudinalen Magnetfeld. Durch diese Anordnung fand selbst im Hochvakuum eine sehr starke Gasionisation statt, verbunden mit einer intensiven Gasaufzehrung. Es gelang, in einem abgeschlossenen Gasvolumen von 2 Litern den Gasdruck innerhalb weniger Minuten von $1 \cdot 10^{-4}$ auf $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg herabzusetzen.

1. Einleitung. Die Aufzehrung von Gasen in Entladungsröhren ist eine Erscheinung, deren sich die Glühlampenindustrie zur Verbesserung des Vakuums in den Lampen bedient. Die Vorgänge bei diesen „clean-up"-Prozessen sind oft sehr unübersichtlich, besonders bei Verwendung von Gettersubstanzen, welche die Gasaufzehrung steigern. Es finden gleichzeitig chemische, thermische und elektrische Vorgänge statt, so daß die Beobachtung jedes Einzelvorganges sehr erschwert wird. Die rein elektrische Gasaufzehrung bis zu Drucken von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg herab ist hauptsächlich von N. R. Campbell und seinen Mitarbeitern sehr eingehend untersucht worden. Sie fanden, daß für das Eintreten der elektrischen Aufzehrung eine starke Ionisierung des Gases die Grundbedingung ist.

Die vorliegende Arbeit behandelt einen sehr ausgeprägten elektrischen Aufzehrungsvorgang im Druckgebiet zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. Auf eine Anregung Gaedes hin untersuchte ich die Ionisierung in einer Glühkathodenröhre folgender Konstruktion. In einem zylindrischen Glasrohr war als Glühkathode ein Wolframdraht eingeschmolzen. In einiger Entfernung befand sich als Anode ein Platinring, mit seiner Fläche senkrecht zur Rohrachse. Eine dritte als flache Spirale ausgebildete Elektrode diente als Sonde zur Messung des Ionenstromes. Durch ein der Rohrachse paralleles Magnetfeld sollten die von der Kathode ausgehenden Elektronen gezwungen werden, auf möglichst langen Bahnen durch die Ringanode hindurch zu pendeln und das Gas stark zu ionisieren. Diese Anordnung sollte als sehr empfindliches Ionisationsmanometer dienen und mit zwei anderen Manometern, einem Mac Leod- und einem Ionisationsmanometer, verglichen werden. Die Versuche ergaben, daß die Ionisation tatsächlich außerordent-

lich stark war. Doch zeigte sich wider Erwarten, daß bei einer bestimmten Lage des Magnetfeldes gleichzeitig eine kräftige Gasaufzehrung stattfand. Diese Aufzehrung wurde daher zunächst untersucht. Über die Ergebnisse will ich im folgenden berichten.

2. Versuchsanordnung. Es wurden Glühkathodenröhren mit zwei Elektroden — Kathode und Anode — verwendet (Fig. 1). Als Kathode K diente ein 0,1 mm starker Wolframdraht, als Anode ein Platinring von 20 mm Durchmesser. Die Ringebene ist in Fig. 1 senkrecht zur Zeichenebene zu denken. Über das Entladungsrohr wurde eine Magnetspule Sp geschoben.

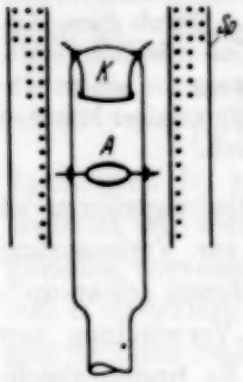


Fig. 1.
Glühkathodenröhre mit Ringanode (A) und Magnetspule (Sp).

Die höchste, auf die Dauer erreichbare Feldstärke im homogenen Teil des Feldes betrug 300 Gauß, ohne daß übermäßige Erwärmung eintrat[1]). Die Lage der Spule wurde so gewählt, daß sich an den Orten höchster Elektronengeschwindigkeiten das Maximum der Feldstärke befand. Das Entladungsrohr wurde an eine Hochvakuumapparatur angesetzt, die mit einer einstufigen Stahldiffusionspumpe nach Gaede evakuiert wurde. Die Druckmessungen wurden stets mit einem Ionisationsmanometer (Telefunken RE 11) ausgeführt. Drucke von $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg konnten noch gut gemessen werden. Die Druckmessungen wurden jedoch häufig mit einem großen Mac Leodschen Manometer kontrolliert. Ferner wurden sämtliche Quecksilber-, Wasser- und Fettdämpfe sorgfältig mit flüssiger Luft ausgefroren. Die Glühkathode K wurde durch eine 4 Volt-Batterie geheizt. Die Anodenspannung lieferte ein Hochspannungsgenerator. Durch ein Potentiometer konnte die Spannung zwischen 0 und 1000 Volt variiert werden.

Verläßt ein Elektron die Kathode K mit einer Anfangsgeschwindigkeit, die nicht mit der Richtung des Magnetfeldes zusammenfällt, so beschreibt es unter dem Einfluß des elektrischen und des magnetischen Feldes eine spiralförmige Bahn. Es sei v die lineare Geschwindigkeit des Elektrons, ε/μ seine spezifische Ladung, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke. α sei der Winkel zwischen v und $\mathfrak{H}$. Dann folgt für den Radius r der Spiralbahn[2]):

$$r = \frac{v}{\varepsilon/\mu \cdot \mathfrak{H}} \cdot \sin\alpha,$$

[1]) Die im folgenden gemachten Angaben über die magnetische Feldstärke beziehen sich immer auf die Feldstärke in der Spulenmitte, also im homogenen Teil des Feldes.

[2]) E. Riecke, Wied. Ann. **13**, 191, 1881; H. Busch, Phys. ZS. **23**, 438, 1922.

und für die Ganghöhe l der Spirale:

$$l = \frac{2 \cdot \pi \cdot v}{\varepsilon/\mu \cdot \mathfrak{H}} \cdot \cos \alpha.$$

Für ein 1000 Volt-Elektron und für die bei den meisten meiner Versuche benutzte magnetische Feldstärke von 270 Gauß folgt daraus:

$$r = 0{,}39 \cdot \sin \alpha \text{ cm} \quad \text{und} \quad l = 2{,}5 \cdot \cos \alpha \text{ cm}.$$

Selbst bei der höchsten benutzten Elektronengeschwindigkeit ist also der größtmögliche Spiralendurchmesser klein im Vergleich zum Ringanodendurchmesser (20 mm). Die Bahn eines Elektrons wird etwa die Form der Spirale Fig. 2 haben.

Das Magnetfeld ist am Ort der Ringanode A praktisch homogen und verläuft dort ziemlich parallel zur Achse des Entladungsrohres. Die Achsen der engen Spiralbahnen sind also ebenfalls der Rohrachse parallel. Die Elektronen werden deshalb erst dann zur Anode A kommen, nachdem sie sehr oft zwischen dem Ring A hin und her gependelt sind. Daraus resultiert in der Rohrmitte eine sehr hohe Elektronendichte. Das Magnetfeld in Verbindung mit der Ringanode A bewirkt also zweierlei: 1. eine hohe Elektronendichte längs der Achse des Entladungsrohres und 2. sehr große Laufstrecken der Elektronen, die selbst im hohen Vakuum vergleichbar sind mit der mittleren freien Weglänge des Elektrons in hochverdünnten Gasen. Unter diesen Umständen werden selbst bei sehr niedrigen Gasdrucken noch häufig Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmolekülen stattfinden, also auch starke Stoßionisation, womit nach dem Befund Campbells die Voraussetzung für eine elektrische Gasaufzehrung geschaffen ist.

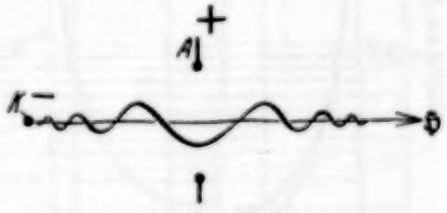


Fig. 2.
Spiralbahn eines Elektrons unter dem Einfluß des elektrischen und des magnetischen Feldes.

3. Versuchsergebnisse. Mit der beschriebenen Versuchsanordnung wurde die Aufzehrung von Luft und Wasserstoff untersucht. Letzterer wurde sorgfältig gereinigt und durch Ausfrieren mit flüssiger Luft getrocknet, bevor er in die Apparatur eingelassen wurde. Vor den Versuchen wurde das Entladungsrohr durch einstündiges Erhitzen auf etwa 300° C im Hochvakuum gründlich entgast und von Wasserhäuten befreit. Dann wurde das Gas in die Apparatur eingelassen. Um vergleichbare Messungen zu erhalten, wurde bei allen Untersuchungen stets der gleiche Anfangsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg gewählt. Das Volumen der ganzen mit dem

Entladungsrohr verbundenen Apparatur betrug 2 Liter. Die Heizung der Kathode wurde stets so eingerichtet, daß der Elektronenstrom beim Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg etwa 1,5 mA betrug. Während der Gasaufzehrung wurde der Heizstrom konstant gehalten. Eine Konstanz der Emission konnte nicht erreicht werden (vgl. Abschnitt 5).

Nach Anlegen einer hohen Spannung zwischen Kathode und Anode und bei Einschalten des Kathodenheizstromes setzte sofort eine merkliche Gasaufzehrung ein, die sich bereits nach wenigen Minuten verlangsamte. Dies zeigt Fig. 3, Kurve 1 und 2. Es ist der Druck (logarithmischer Maßstab) als Funktion der Zeit aufgetragen. Kurve 1 zeigt die Aufzehrung von Luft, Kurve 2 die von Wasserstoff. Die Anodenspannung betrug bei beiden Versuchen 900 Volt. Für Wasserstoff ist die Aufzehrung unter gleichen Bedingungen viel erheblicher als für Luft.

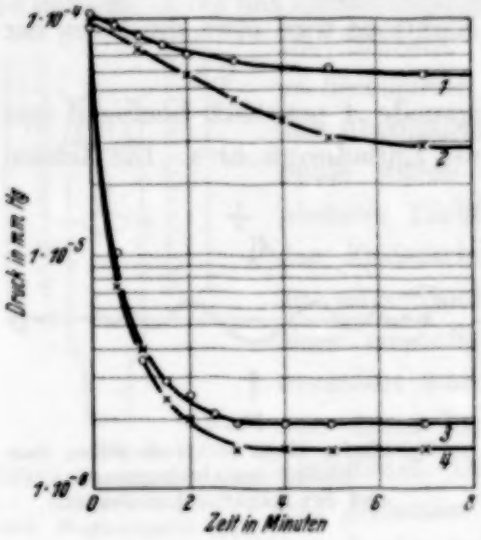


Fig. 3.
Aufzehrung von Luft (o—o—o) und Wasserstoff (×—×—×).
Kurve 1 und 2 ohne Magnetfeld, Kurve 3 und 4 mit Magnetfeld (280 Gauß).
Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

Wurde bei einem Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg gleichzeitig mit der Emission auch das longitudinale Magnetfeld eingeschaltet, so begann eine sehr intensive Gasaufzehrung. Dies zeigt Fig. 3, Kurve 3 und 4. Auch hier findet anfangs eine sehr starke Druckabnahme statt; nach wenigen Minuten ist dann ein Grenzvakuum von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg erreicht. Für Wasserstoff (Kurve 4) ist die Aufzehrung wieder stärker als für Luft (Kurve 3). Bei dem Versuch mit Wasserstoff betrug die Anodenspannung 820 Volt, bei dem Versuch mit Luft 900 Volt. Die magnetische Feldstärke betrug jedesmal 280 Gauß.

Wurde nach dem Erreichen des Grenzvakuums der Kathodenheizstrom abgeschaltet, so blieb das Grenzvakuum zunächst bestehen. Es verschlechterte sich dann allmählich, und zwar im Laufe von 9 Stunden auf $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Ein Teil dieser Druckzunahme rührt von geringen, unvermeidlichen Undichtigkeiten der Apparatur her, die zwei gefettete Hähne enthielt. Bei gut ausgeheizter Entladungsröhre stieg der Druck in der gleichen Zeit ohne vorausgegangene Gasaufzehrung auf 5 bis $8 \cdot 10^{-6}$ mm Hg an. Eine geringe, spontane Verdampfung des adsorbierten Gases bei Zimmertemperatur ist also zweifellos vorhanden.

4. Verbleib des aufgezehrten Gases. Das aufgezehrte Gas wird an der Glaswand des Entladungsrohres adsorbiert. Durch Erhitzen des Rohres auf 200° C kam die ganze adsorbierte Gasmenge wieder zum Vorschein. Die Ringanode absorbierte keine meßbaren Gasmengen, was durch Ausheizen mit Joulescher Wärme festgestellt wurde. An der Gasadsorption ist die ganze, innere Fläche der Röhre (100 cm^2) beteiligt. Dies wurde durch lokales Erhitzen einzelner Zonen des Rohres nach erfolgter Aufzehrung nachgewiesen. Stellen, an denen die Adsorption bevorzugt stattgefunden hätte, konnten auf diese Weise nicht gefunden werden.

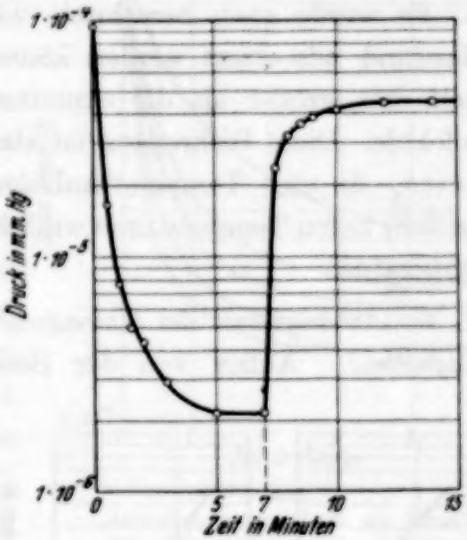


Fig. 4.
Aufzehrung und Wiederabgabe von Luft. Anodenspannung 810 Volt. Zu Beginn der 7. Minute wurde das Magnetfeld abgeschaltet.
Es ist der Druck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

Außer durch Erhitzen konnte ein großer Teil des adsorbierten Gases durch Elektronenbombardement befreit werden. Dies zeigt Fig. 4 für die Aufzehrung von Luft. Nach 5 Minuten war ein Grenzvakuum von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg erreicht. Zu Beginn der 7. Minute wurde das Magnetfeld (270 Gauß) abgeschaltet, während der Kathodenheizstrom und die Anodenspannung nicht geändert wurden. Der Druck in der Apparatur stieg sofort stark an und erreichte nach weiteren 5 Minuten einen Endwert, der etwas kleiner als der Ausgangsdruck war. Dies erklärt sich dadurch, daß nach Abschalten des magnetischen Feldes die Elektronen wieder auf die Glaswände treffen und dort das adsorbierte Gas durch Stoß befreien. Gleichzeitig findet aber eine geringe Gasaufzehrung statt (vgl. Fig. 3, Kurve 1), so daß der Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg nicht wieder erreicht wird. Der Enddruck in Fig. 4 ist ungefähr gleich dem asymptotischen Grenzdruck bei der Gasaufzehrung in Fig. 3, Kurve 1.

Das Maß der Aufzehrung hängt stark von der Reinheit der Glaswand ab. Ist das Entladungsrohr schlecht entgast, so ist das erreichbare Grenzvakuum nicht sehr gut.

Ferner konnte festgestellt werden, daß das Grenzvakuum besser wurde, wenn mehrfach Aufzehrungsvorgänge stattgefunden hatten, und das Entladungsrohr zwischendurch häufiger durch Ausheizen oder Elektronenbombardement entgast wurde.

Nahm man den Aufzehrungsvorgang mehrere Male hintereinander vor und ließ vor jedem Einzelvorgang neues Gas von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg Druck in die Apparatur ein, so traten Ermüdungserscheinungen ein, das Grenzvakuum verschlechterte sich immer mehr. Diese Befunde stimmen mit denen Campbells[1]) überein und sind nach der Theorie Langmuirs[2]) verständlich, nach welcher das adsorbierte Gas als monomolekulare Atom- oder Molekülschicht auf der Glaswand durch die freien Oberflächenvalenzen festgehalten wird.

Es wurde auch berechnet, wieviel Gasatome bzw. Moleküle an der Glaswand adsorbiert werden können. Diese Zahl war aber stets um ein Vielfaches größer als die experimentell gefundene Zahl der adsorbierten Moleküle. Diese Diskrepanz ist aber kein Beweis gegen die Theorie Langmuirs, da eine Temperaturabhängigkeit der Adsorption bestehen muß. Bei sehr tiefen Temperaturen wird die Adsorption größer sein als bei Zimmertemperatur.

5. Abhängigkeit der Gasaufzehrung von der Anodenspannung und vom Magnetfeld. Außer von der Beschaffenheit der Glasoberfläche besteht

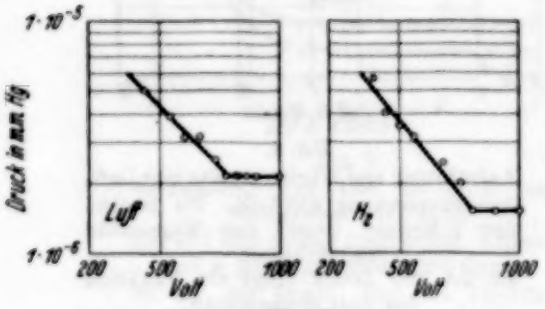


Fig. 5.
Abhängigkeit des Grenzvakuums von der Spannung bei konstantem Magnetfeld (270 Gauß).

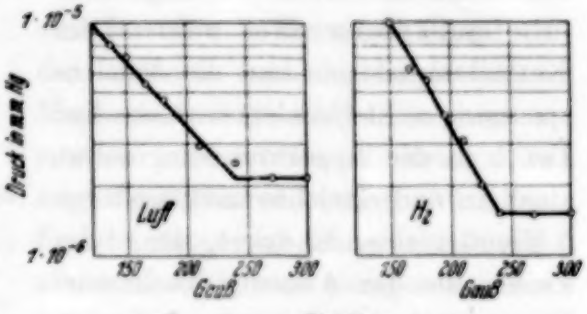


Fig. 6.
Abhängigkeit des Grenzvakuums vom Magnetfeld bei konstanter Spannung. Bei dem Versuch mit Luft betrug die Spannung 800 Volt, bei dem mit Wasserstoff 820 Volt.

eine starke Abhängigkeit des Grenzvakuums von der Anodenspannung und von der Stärke des Magnetfeldes. In den Fig. 5 und 6 ist das Grenzvakuum als Funktion der Anodenspannung bei konstantem Magnetfeld, bzw. als Funktion des Magnetfeldes bei konstanter Anodenspannung dargestellt. Bei der Aufnahme der einzelnen Meßpunkte wurde dafür gesorgt, daß die Glaswand der Entladungsröhre möglichst immer den gleichen Reinheitsgrad hatte, um die einzelnen Punkte miteinander vergleichen

[1]) N. R. Campbell u. E. G. New, Phil. Mag. (6) **48**, 553, 1924.
[2]) I. Langmuir, Phys. Rev. **6**, 79, 1915.

zu können. Auch wurde stets beim gleichen Anfangsdruck ($1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg) begonnen. Bei kleineren Spannungen und Feldstärken ist das Grenzvakuum diesen ungefähr proportional. Je geringer die Anodenspannung und die Feldstärke sind, um so langsamer wird auch das Grenzvakuum erreicht. Fig. 7 zeigt diese Spannungsabhängigkeit für die Aufzehrung von Luft. Von einer bestimmten Spannung und von einer bestimmten Feldstärke ab bleibt das Grenzvakuum konstant (Fig. 5 und 6). Dieser konstante Grenzwert läßt sich folgendermaßen deuten. Nach der Langmuirschen Adsorptionstheorie[1]) beruht die Adsorption auf der Bildung einer monomolekularen Gashaut auf festen Oberflächen. Trifft nun ein Gasatom oder Molekül auf eine unbedeckte Fläche, so wird es durch die freien Oberflächenvalenzen festgehalten. Infolge der thermischen Bewegung der Oberflächenmoleküle wird es nach einiger Zeit einmal Gelegenheit haben, die Oberfläche wieder zu verlassen, es „verdampft". Dann wird es wieder einmal auf eine freie Oberfläche stoßen und dort eingefangen oder „kondensiert" werden usf. Außer durch die thermische Bewegung der Moleküle werden auch durch das Auftreffen beschleunigter Gasionen auf die Wand lokale Erhitzungen stattfinden und die molekularen Nachbargebiete der Auftreffstellen von Gas befreit werden.

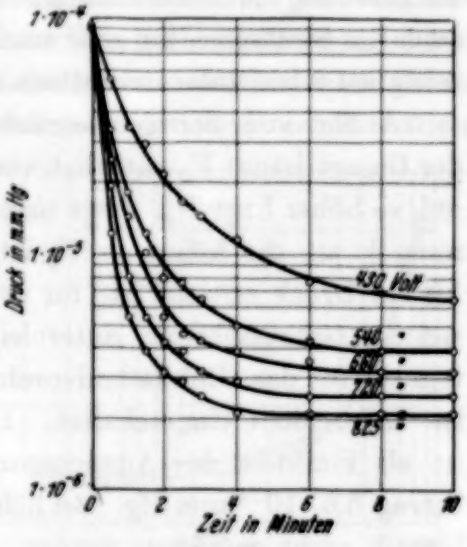


Fig. 7.
Aufzehrung von Luft als Funktion der Spannung bei konstantem Magnetfeld (270 Gauß). Es ist der Gasdruck (log) als Funktion der Zeit aufgetragen.

Das konstante Grenzvakuum läßt sich nach dieser Vorstellung als das Vakuum deuten, bei welchem Gleichgewicht zwischen verdampfenden und kondensierenden Atomen bzw. Molekülen besteht.

Die Spannungsabhängigkeit des Grenzvakuums bei Spannungen unterhalb 800 Volt deckt sich mit den weiteren Ergebnissen Campbells[2]). Campbell fand, daß bei einem bestimmten Gasdruck die elektrische Aufzehrung in Glühkathodenröhren erst dann einsetzt, wenn die Spannung zwischen Kathode und Anode einen unteren Grenzwert erreicht. Unterhalb dieses „Glimmpotentials" findet keine merkliche Gasaufzehrung statt.

[1]) I. Langmuir, l. c.
[2]) N. R. Campbell u. J. W. H. Ryde, Phil. Mag. **40**, 585, 1920; **42**, 227, 1921.

Das Glimmpotential V_g ist folgendermaßen definiert. Bei Spannungswerten unterhalb V_g befolgt der Strom zwischen Kathode und Anode das $V^{3/2}$-Gesetz für die raumladungsbeschwerte Entladung. Beim Erreichen von V_g gilt das $V^{3/2}$-Gesetz nicht mehr. Die Stromstärke steigt unstetig auf einen sehr hohen Wert, da beim Erreichen von V_g die Menge der durch Stoßionisation gebildeten positiven Ionen ausreicht, die vor der Kathode liegende negative Raumladung zu neutralisieren. Mit dem unstetigen Stromanstieg wächst auch die Stoßionisation sehr stark an, die Gasaufzehrung beginnt. Gleichzeitig setzt ein intensives Gasleuchten ein.

Außer von der geometrischen Anordnung der Elektroden und von der Gasart hängt V_g natürlich vom Gasdruck ab. Je geringer der Gasdruck, um so höher liegt V_g. Legt man zwischen Kathode und Anode eine Spannung V an, die höher als V_g ist, so findet so lange Gasaufzehrung statt, bis ein Druck erreicht ist, für den V gerade das Glimmpotential ist. Eine weitere Gasaufzehrung unterbleibt dann. Die Fig. 8 zeigt diese Charakteristik für das Glühkathodenrohr mit Ringanode (Fig. 1). Das Magnetfeld ist dabei nicht eingeschaltet. Der Strom zwischen Kathode und Anode ist als Funktion der Anodenspannung aufgetragen. Der Gasdruck (Luft) betrug $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. Bei höheren Drucken konnte eine saubere Charakteristik nicht gemessen werden, da beim Erreichen des Glimmpotentials sofort die Gasaufzehrung einsetzte, und der Gasdruck sich stark verringert hatte, bevor die Messung beendet war. Bei der Aufnahme der Charakteristik Fig. 8 hatte sich der Druck kaum geändert. Die Aufzehrung ist bei diesen niedrigen Drucken nur gering. Beim Variieren der Spannung von hohen zu niedrigen Werten (gestrichelte Kurve) wird das plötzliche Absinken des Stromes verzögert. Es tritt erst bei einem Spannungswert unterhalb V_g ein. Auch dieser Befund deckt sich mit dem Campbells (steigendes und fallendes Glimmpotential).

Eine ähnliche Charakteristik des Entladungsrohres bei eingeschaltetem Magnetfeld konnte nicht gemessen werden. Bei höheren Gasdrucken ist die Aufzehrung zu intensiv. Bei sehr niedrigen Drucken war selbst bei einer Spannung von 1000 Volt die Stromstärke auf einen sehr kleinen Betrag gesunken. Sie konnte auch durch starke Erhöhung der Glühfadentemperatur nicht merklich gesteigert werden. Fig. 9 zeigt, wie sich bei der Gasaufzehrung unter Verwendung des Magnetfeldes die Stromstärke mit abnehmendem Druck ändert. Die Heizstromstärke der Kathode blieb dabei konstant. Der Knick in der Kurve für Luft ist reell. Bei mehrfachen Wiederholungen der Messung wurde er jedesmal bei dem gleichen Druck von $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg gefunden. Bei der Messung am Wasserstoff betrug

die Anodenspannung 800 Volt, bei der an Luft 900 Volt. Das Glimmpotential liegt für beide Gase selbst bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg noch unterhalb dieser Spannungswerte. Für die gleichen Messungen ohne Magnetfeld änderte sich die Stromstärke bei der Druckverminderung nicht wesentlich (Fig. 9, gestrichelte Kurve). Der $V^{3/2}$-Zweig der Charakteristik wurde also gar nicht erreicht.

Diese Druckabhängigkeit der Emission bei Anwesenheit des Magnetfeldes beruht darauf, daß mit abnehmendem Druck die Elektronen immer häufiger hin und her pendeln, bis ihre Laufstrecken gleich der mittleren freien Weglänge bei dem betreffenden Druck geworden sind und Ionisation

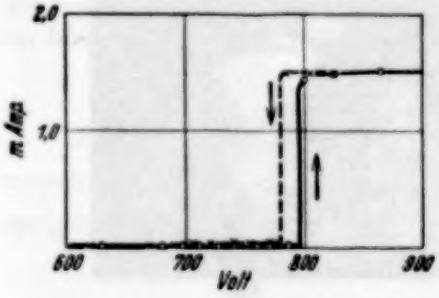


Fig. 8.
Charakteristik des Glühkathodenrohres (Fig. 1) ohne Magnetfeld. Der Strom zwischen Kathode und Anode in Abhängigkeit von der Spannung. Der Gasdruck (Luft) betrug $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

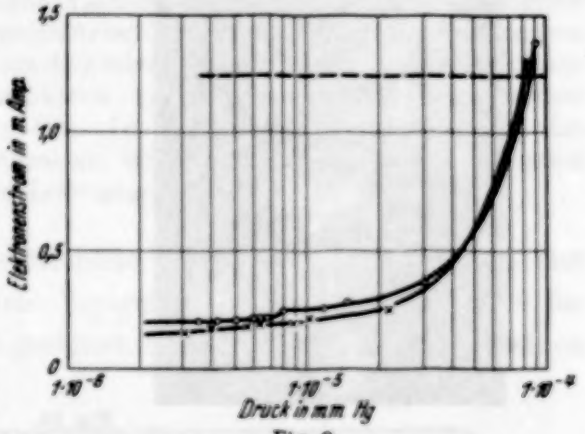


Fig. 9.
Änderung des Stromes zwischen Kathode und Anode bei der Aufzehrung mit Magnetfeld. Es ist die Stromstärke als Funktion des Gasdruckes (log) aufgetragen. Die Spannung bei dem Versuch mit Luft (o—o—o) betrug 900 Volt, bei dem Versuch mit Wasserstoff (×—×—×) 800 Volt. Die magnetische Feldstärke betrug 285 bzw. 270 Gauß. Die gestrichelte Kurve zeigt die Stromstärke bei der Druckänderung ohne Magnetfeld.

durch Elektronenstoß erfolgt. Die Elektronendichte in der Mitte der Glühkathodenröhre wird dann immer höher, oder, was dasselbe ist, die negative Raumladung wächst an. Unter diesen Umständen muß der Strom zwischen Kathode und Anode natürlich sinken. Ohne Magnetfeld ist die Laufstrecke eines Elektrons bei dem hohen Vakuum erheblich kleiner als die mittlere freie Weglänge. Eine Abhängigkeit der negativen Raumladung vom Gasdruck besteht dann nicht mehr.

Wie oben erwähnt wurde, fand Campbell, daß beim Erreichen des Glimmpotentials ein intensives Gasleuchten einsetzt. Bei der Messung der Charakteristik Fig. 8 konnte ein Gasleuchten natürlich nicht beobachtet werden. Der Gasdruck war viel zu gering. Auch bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg war keine Leuchterscheinung zu erkennen. Dagegen setzte

in dem Entladungsrohr das Gasleuchten ein, wenn das Magnetfeld eingeschaltet wurde und die Gasaufzehrung begann. Zur besseren Beobachtung der Leuchterscheinung wurde eine Calciumoxydkathode benutzt. Sie brauchte nur auf Rotglut erhitzt zu werden, um die gleiche Emission zu geben wie die hell glühende Wolframkathode. Selbst bei einem Gasdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg war das Gasleuchten noch zu erkennen. Fig. 10 zeigt eine photographische Aufnahme dieser Erscheinung. In Fig. 10a ist das Magnetfeld nicht eingeschaltet. Es ist nur Kathodenstrahlfluoreszenz auf der Glaswand der Röhre zu sehen. In Fig. 10b ist ein Magnetfeld von

Fig. 10.
a) Aufzehrung ohne Magnetfeld. b) Aufzehrung mit Magnetfeld (285 Gauß).
Photographie der Glühkathodenröhre mit Calciumoxyd-Kathode bei der Aufzehrung von Luft. Die Spannung zwischen Kathode und Anode betrug 900 Volt, der Gasdruck etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg.

285 Gauß eingeschaltet. In der Mitte des Rohres ist eine kräftige Leuchterscheinung, vergleichbar mit der positiven Säule einer Glimmentladung, zu erkennen. Beide Aufnahmen wurden während der Aufzehrung von Luft gemacht. In beiden Fällen betrug der Gasdruck etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. In Wasserstoff ist die Leuchterscheinung sehr viel schwächer.

Über die Ergebnisse weiterer Untersuchungen, ferner über die Verwendbarkeit der eingangs beschriebenen Anordnung als hochempfindliches Ionisationsmanometer wird demnächst berichtet werden.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Gaede für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, sowie für die Überlassung der erforderlichen Mittel verbindlichst zu danken.

Karlsruhe, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, Mai 1933.

Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann.

(Erste Mitteilung)

Von **Arne Sandström** in Uppsala.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1933.)

Ein Röntgenspektrograph für Hochvakuum mit Fokussierung nach der Methode von Johann wird beschrieben. Er wurde so eingerichtet, daß ohne Bewegung der Teile während der Exponierungen Aufnahmen über große Spektralgebiete gestattet werden. Der Einfluß der geometrisch bedingten Linienverbreiterungen auf die Intensitätsverteilung wird kurz diskutiert. Auskunft über einige Resultate bei Emissions- und Absorptionsspektren nebst Photometerkurven einiger der Spektralaufnahmen werden gegeben. Im Zusammenhang damit wird das im hiesigen Institut benutzte Photometer, welches kürzlich umgebaut worden ist, auf seine Leistungen geprüft.

Apparatur. Die fokussierende Methode von Johann[1]) scheint zunächst wegen der geometrisch bedingten Verbreiterung der Spektrallinien für spektroskopische Zwecke weniger geeignet, besonders wenn man bei kleinen

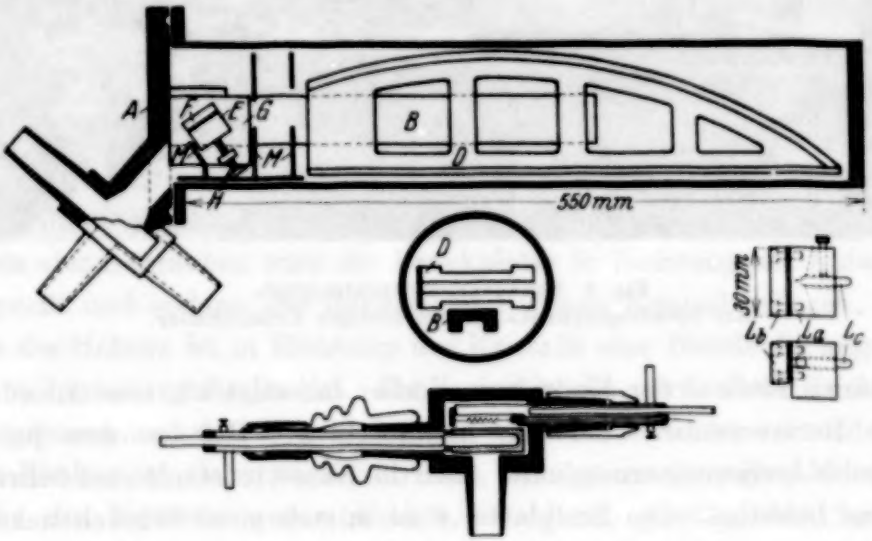


Fig. 1.

Winkeln zu arbeiten gezwungen ist. Durch richtiges Dimensionieren der Apparate kann jedoch die Methode auch im ungünstigen Winkelbereich verwendbar gemacht werden. Um die Verhältnisse bei 10 bis 30° zu unter-

[1]) H. Johann, ZS. f. Phys. **69**, 185, 1931.

suchen, wurde der in Fig. 1 und 2 wiedergegebene Spektrograph gebaut[1]).

Um ein Arbeiten im Hochvakuum zu gestatten, wurde er auf Vorschlag von Prof. Siegbahn analog mit den im hiesigen Institut benutzten Ultraviolettspektrographen konstruiert. An der Endplatte A ist eine Konsole B befestigt, die den Kristallhalter E und die Kassette D trägt. An der anderen Seite von A ist das Röntgenrohr auf einem schrägen Ansatz angebracht, was einen Strahlengang aller vorkommenden Winkel gestattet. Der Kristallhalter wird mittels einer Schraube H gegen das Lineal F gepreßt, das auf

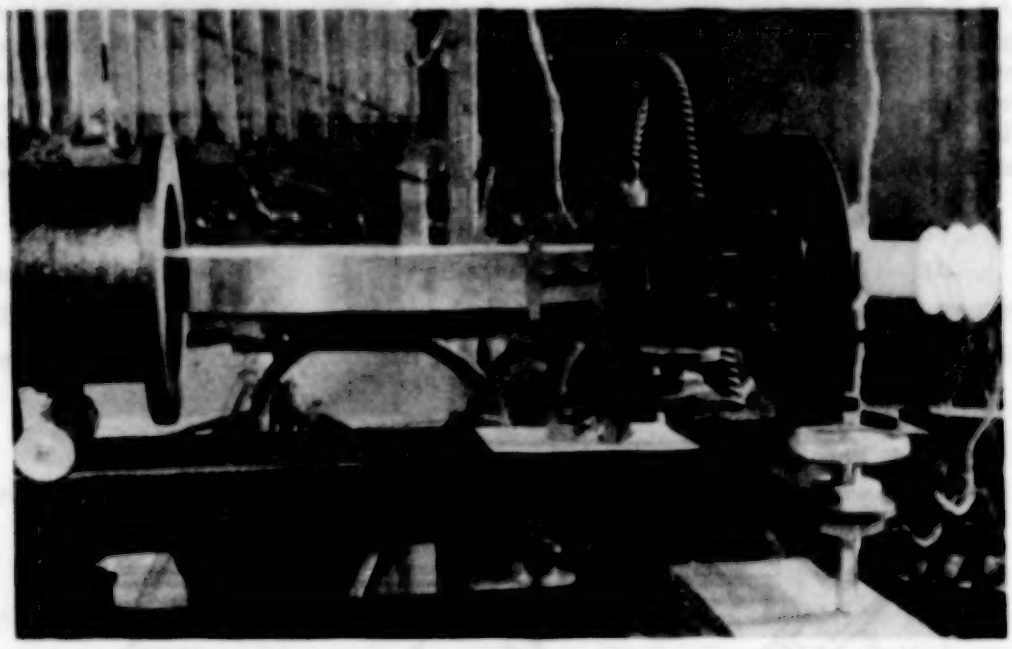


Fig. 2 Konkavkristallspektrograph.
Am Spektrographenbalken der zerlegte Kristallhalter.

dem kleinen Tisch G der Konsole justierbar befestigt ist, eine Anordnung, die das Herausnehmen und den Austausch des Halters ohne jedesmal wiederholte Justierung ermöglicht. Auch die Kassette ist mit zwei Schrauben justierbar befestigt. Die Endplatte A ist mittels eines Winkelstückes auf einem Balken angebracht (s. Fig. 2), so daß ein mit vier kleinen Rädern auf diesem Balken laufendes eisernes Rohr darüber geschoben und an das Endstück luftdicht angepreßt werden kann.

Falls man das Stück A—B (Fig. 3) auf der Platte mit gleichmäßiger Intensität zu belichten wünscht, gibt es zwei Wege, dies Ziel zu er-

[1]) Über die geometrischen Verhältnisse der Methode verweise ich auf die Arbeit von Johann.

reichen. Man kann erstens einen punktförmigen Brennfleck auf dem Rowlandskreise benutzen und Kristallhalter und Kassette eine Bewegung längs der Peripherie geben, oder man kann die Antikathode z. B. in D bringen und einen ausgedehnten Brennfleck D—E verwenden, wobei man alle Teile der Strecke A—B gleichzeitig belichtet bekommt, ohne die Spektrographenteile bewegen zu brauchen; wozu auch kommt, daß eine Erhöhung der Intensität durch die Verminderung des Abstandes Brennfleck—Platte erreicht wird. Das Röntgenrohr (Fig. 1) ist also mit einer sehr langen Antikathode versehen, die für den ganzen Wellenlängenbereich ausreicht. Man kann entweder einen Glühdraht voller Länge benutzen, was einen Strichfokus von 50 mm Länge ergibt und eine gleichzeitige Exponierung über die ganze Kassette gestattet, oder durch Verwendung eines kurzen Glühdrahtes und einer geeigneten Anordnung des Strahlenschutzes einen Fokus beliebiger Kürze erhalten. Um schnell von einem Bereich auf den anderen übergehen zu können, ist die Kathode so in ihrem Konus befestigt, daß sie durch Ein- oder Ausschrauben über die Antikathode hin und her geführt werden kann. Das Gewinde wird außen mit Apiezon gedichtet.

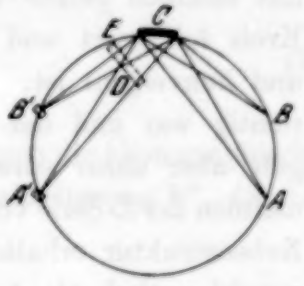


Fig. 3.

Die Konstruktion des Kristallhalters geht aus Fig. 1 L hervor. Die Anlagefläche La und somit die Druckplatte Lb sind zu einem Radius von 1 m geschliffen[1]), die erste konvex, die letzte konkav. Die erste ist auch poliert, damit die Kristalle sich eng daran anschmiegen können. Mittels vier Schrauben wird die Druckplatte in Richtung der Anlagefläche angepreßt und sodann der dazwischen liegende Kristall gebogen. In der Mitte des Halters ist in Richtung des Kristalls eine Blende Lc angebracht, die von hinten regulierbar ist. Ihr Zweck ist die verwendete Kristallfläche zu begrenzen und den Durchtritt von direktem Licht zu vermeiden. Der Kristallhalter ist dazu auch von den Blendenanordnungen M umgeben, welche die Kassette gegen direkte Strahlung, gewöhnliches Licht und Sekundärstrahlung schützen.

Die Schwierigkeiten bei der Biegung der Kristalle stammen vielleicht meistens daher, daß sich die Kristalle gewöhnlich treppenförmig abspalten, was einen falschen Radius des gebogenen Kristalls bewirken kann. Wenn der Kristall nicht auf den richtigen Abstand fokussiert, genügt es darum oft, ihm eine gewisse Drehung in dem Halter zu erteilen. Um Zeit zu sparen,

[1]) Die Kassette ist also zu einem Radius von 0,5 m geschliffen.

wird der gebogene Kristall vor dem Einführen in den Apparat optisch geprüft. Der Kristallhalter gestattet keine Beobachtungen von vorn, aber da die Röntgenreflexion analog mit der Reflexion an einem Zylinderspiegel in astigmatischer Aufstellung erfolgt, kann man die Anordnung in Fig. 4 benutzen. In A ist der Kristallhalter an der Peripherie eines Kreises mit dem halben Kristallradius (Rowlandkreis) aufgestellt, C ist eine Spaltlampe. Das von dieser kommende Strahlenbündel wird in A am Kristall reflektiert und auf dem schief geschnittenen, oben weißen Klotz AB aufgefangen. Man kann dann mittels Lupe oder photographischer Aufnahmen mit ziemlich großer Genauigkeit kontrollieren, daß der Kristall auf den Kreis fokussiert und das reflektierte Strahlenbündel überall einheitlich und konvergent ist. Zuerst wurde ein Kristall versucht, dessen Radius richtig war und der einen guten reflektierten Strahl großer Intensität gab, aber einen schwachen diffusen Nebenstrahl hatte. Bei Probeaufnahmen der L-Serie von Silber wurden die Linien mit einer schattenförmigen Nebenstruktur erhalten. Durch Verschiebung der Mittenblende konnte sowohl optisch als durch Röntgenaufnahmen konstatiert werden, daß es die Kristallenden waren, die die Verbreiterungen gaben. Nach dieser Erfahrung wurden später alle Kristalle mit noch so schwach mangelhafter optischer Abbildung verworfen.

Nachdem der Kristallhalter an das Lineal F gebracht ist, wird dieser und die Kassette mit Hilfe eines Stangenzirkels so eingestellt, daß Kristall und Kassette die ungefähr richtige Stellung haben. Dann wird mit schief gestellten Platten die Lage der Kassette relativ zur Fokalkurve photographisch ermittelt. Die Kassette kann danach mit Hilfe einer Schublehre auf 0,1 mm in den Fokus gebracht werden. Die Möglichkeit, die Kassette relativ zum Kristall verschieben zu können, gestattet eine praktisch genügende Einstellung, auch wenn der Kristall nicht gerade auf den richtigen Abstand fokussiert ist, vorausgesetzt, daß die Abweichung höchstens einige Prozent beträgt.

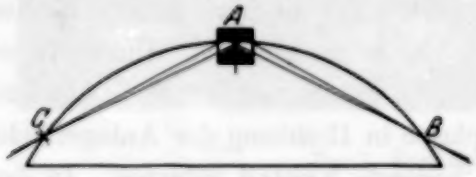


Fig. 4.

Verbreiterung der Spektrallinien. Zu den beiden Abbildungsfehlern, die von den Körnern der photographischen Platte und von dem am Braggwinkel sich anschließenden Reflexionsbereich $\Delta\varphi$[1]) herrühren, gesellen sich folgende geometrisch bedingten Verbreiterungen:

[1]) Siehe M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 20.

1. Der Fokussierungsdefekt b, durch die Öffnung δ des Kristalls bestimmt, wird von Johann[1]) berechnet:

$$b = \frac{\delta^2}{16\,r} \operatorname{ctg} \varphi, \tag{1}$$

wo r der Spektrometerradius, φ der Glanzwinkel ist.

2. Die Einwirkung der Höhe h des Brennflecks. Setzen wir den Abstand zwischen Kristallmitte und Mitte des Brennflecks $= a$, so wird die Verbreiterung näherungsweise

$$b' = \frac{h^2}{4\,(2r + a)\cos\varphi}. \tag{2}$$

3. Bei dem schrägen Durchgang des Strahles durch die photographische Schicht bewirkt natürlich deren Dicke e eine Verbreiterung b'', die bei kleinen Glanzwinkeln erheblich ist. Sie wird

$$b'' = e \operatorname{ctg} \varphi. \tag{3}$$

Wie wir sehen, ist sie von allen geometrischen Verhältnissen des Apparats unabhängig. Zwar nimmt die Intensität gegen die Tiefe der Schicht wegen der Absorption ab, aber es ist zu bemerken, daß gerade für kürzerwellige Strahlen, die mehr durchdringend sind, die Verbreiterung am größten ist. Ferner bemerken wir, daß die erste Verbreiterung in der Richtung kürzerer, die beiden letzteren in der Richtung längerer Wellenlängen erfolgt. In Tabelle 1 wird eine Übersicht der Verbreiterungen bei einem Spektrographen mit einem Kristallradius von 1 m gegeben. Wir sehen, daß für kleine Winkel die photographisch bedingte Verbreiterung von derselben Größenordnung ist wie der Fokussierungsdefekt.

Tabelle 1.

$r = 500$ mm, $a = 80$ mm, $\delta = 10$ mm, $h = 2$ mm, $e = 0{,}01$ mm.

φ	b	b'	b''	$b + b' + b''$
10°	0,0709	0,0009	0,0567	0,1285
30°	0,0217	0,0011	0,0173	0,0401
50°	0,0105	0,0014	0,0084	0,0203
70°	0,0046	0,0027	0,0036	0,0109

[1]) H. Johann, l. c.

Da also eine monochromatische Wellenlänge nicht durch eine Linie infinitesimaler Breite, sondern verbreitert wiedergegeben wird, ist es von großem Interesse, die Intensitätsverteilung dieses „Wellenlängenbildes"

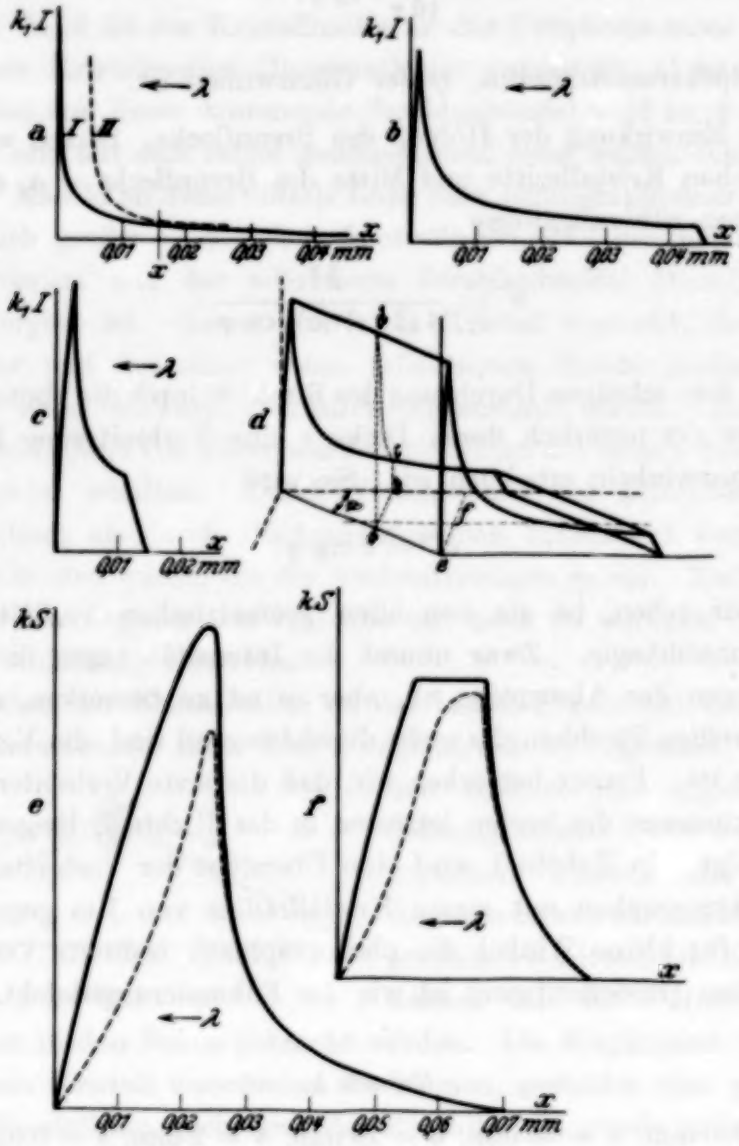


Fig. 5.

zu kennen. Johann hat hierbei den Fokussierungsdefekt allein betrachtet und berechnet für die Intensität J den Verlauf (siehe Kurve I, Fig. 5a)

$$J = c \cdot \sqrt{\frac{1}{x}}. \qquad (4)$$

Die Begrenzung gegen kürzere Wellenlängen ist durch (1) gegeben. Die Einwirkung der Höhe des Brennflecks geht aus Fig. 5a hervor. Ap-

proximativ betrachtet gibt ein jeder Punkt des Brennflecks einen Zusatz an Intensität, dessen Verteilung dieselbe wie Kurve I ist, aber um den Abstand x verschoben ist (Kurve II). Wir gehen vom langwelligen Ende aus. Es ist dann leicht zu erkennen, daß die Intensität im Punkte x proportional der Summe sämtlicher Ordinaten zwischen 0 und x ist. Wir haben also

$$J' = c' \int_0^x \frac{\mathrm{d}\,x}{\sqrt{x}} \quad \text{im Intervall } 0 \leqq x \leqq b', \tag{5}$$

denn für $x > b'$ liefert die Ausdehnung des Brennflecks keine neuen Beiträge. Anstatt Null wird die untere Grenze $x - b'$, was im Intervall $b' \leqq x \leqq b$ gilt. Für $x > b$ muß die obere Grenze durch b ersetzt werden, da der Fokussierungsdefekt hiernach keine neuen Beiträge gibt. Führen wir die Rechnungen für $r = 500$, $\bar{o} = 10$, $h = 2$ mm und $\varphi = 20^0$ durch, so erhalten wir die Kurve in Fig. 5b. Zum Vergleich sind die Rechnungen auch für $\varphi = 60^0$ durchgeführt und die entsprechende Kurve in Fig. 5c wiedergegeben. Das hier Gesagte genügt, um uns ein Bild von der beim Strahlengang durch die photographische Schicht entstandenen Schwärzung zu geben. Abgesehen von Absorptions- und Körnereinwirkungen wird es durch den Körper in Fig. 5d repräsentiert. Deutlich ist, daß die für das Auge ersichtliche Schwärzungsdichte im Punkt x der Fläche $abcd$ proportional ist. Wir führen die Rechnung für den oben erwähnten Fall und eine Schichtdicke von 0,01 mm durch und erhalten die Kurve in Fig. 5e. Die Absorption veranlaßt uns anzunehmen, daß man in Wirklichkeit eine Schwärzungsverteilung bekommt, die sich der gestrichelten Kurve nähert. Fig. 5d zeigt auch, daß falls wir einen Film mit dünnerer Schicht benutzen, z. B. von der Dicke ef, dies die Lage des Maximums nicht ändert, den Schwerpunkt der Schwärzung jedoch verschiebt. Wir sehen auch, daß die Kurve der Schwärzungsdichte einem von zwei verschiedenen Typen zugehören kann, der eine für $b'' > b$ (Fig. 5e) und der andere für $b'' < b$ (Fig. 5f). Diese Verhältnisse sind wichtig hinsichtlich der Messungen an Linien und Absorptionskanten. Wahrscheinlich können die Abbildungsdefekte analog jenen bei einem Spektrographen mit Spalt betrachtet werden, obwohl man die äquivalente Spaltweite nicht gerade gleich der Verbreiterung betrachten kann, die Verhältnisse sind ja sogar ein wenig günstiger.

Da eine Spektrallinie eine endliche Breite hat, addieren sich die Schwärzungskurven verschiedener Teile der Linie, so daß wir ein neues Bild des

Schwärzungsverlaufs erhalten[1]). Es ist dann klar, daß eine Verschiebung des Schwerpunktes der einzelnen Schwärzungen auch eine Verschiebung des Schwärzungsmaximums der Linie bewirkt. Ein Blick auf Tabelle 1 zeigt zuerst, daß man bei großen Winkeln φ nur kleine Abweichungen bei einer Linie gegen andere zu erwarten hat, auch wenn die Abstände ziemlich groß sind. Bei kleinen Winkeln φ dagegen können ziemlich große Verschiebungen auftreten. Hier wirkt jedoch die Mittenblende günstig ein, sie bewirkt nämlich, bei ein und derselben Einstellung, daß die Kristallöffnung und damit b abnimmt, wenn φ wächst, und sogar so, daß b und b'' ihr Verhältnis ungefähr behalten. Falls Messungen nicht über zu große Abstände ausgeführt werden, liegen die Abweichungen sicherlich innerhalb der Meßfehler.

Für Aufnahmen von Absorptionskanten scheint die Methode, wenn man nur den Fokussierungsdefekt mit in Betracht zieht, zunächst ungünstig, da die Verbreiterung gerade gegen kürzere Wellenlängen entsteht. Jetzt sehen wir aus Fig. 5e, daß man statt dessen sogar mit einer Verbreiterung gegen längere Wellenlängen rechnen kann. Wenigstens spricht nichts dafür, daß die Abbildungsdefekte eine Verwischung der Kante zur Folge haben können.

Beschreibung des Photometers. Zum Photometrieren der Aufnahmen diente das früher von Bäcklin[2]) beschriebene Photometer, dessen Optik jedoch jetzt umgebaut worden ist. Die neuen Anordnungen sind aus einer Tonfilmoptik und einer Sperrschichtzelle nach den Anweisungen von Prof. Siegbahn zusammengesetzt. Der Kondensor A (Fig. 6), der aus zwei plankonvex sphärischen und einer plankonvex zylindrischen Linse besteht, projiziert das Licht einer Glühlampe H auf den Spalt B, der, um von dem Objektiv C eben abgebildet zu werden, gekrümmt mit einem Radius von 12,5 mm hergestellt ist. Die Glühlampe wird relativ zu dem Kondensor so aufgestellt, daß das Bild des Glühfadens in den Hauptschnitt des Objektivs fällt. Die ganze Optik ist justierbar am Photometer befestigt, damit man so einstellen kann, daß das Spaltbild auf die Oberfläche des Photometertisches D fällt. Das Lichtbündel trifft zuletzt die Sperrschichtphotozelle E, die in Verbindung mit dem Galvanometer steht und ohne Hilfsspannung betrieben wird. F ist eine Blende, die Streulicht abschirmt und als Schutz der Zelle dient. Die Zelle ist an einem drehbaren Arm be-

[1]) Hier ist das Reflexionsgebiet $\Delta\varphi$ nicht in die Erörterung aufgenommen. Hauptsächlich ändert es nicht die Form der Kurve, sondern vergrößert nur die Breite.

[2]) E. Bäcklin, ZS. f. Instrkde. **47**, 373, 1927.

festigt, so daß sie während der Justierungen zur Seite verschoben werden kann.

Die Spektralplatte wird, die Schichtseite nach unten, auf den Tisch D gelegt und ein darüber stehendes, am selben Arm wie die Photozelle befestigtes Mikroskop, scharf auf die Körner eingestellt. Danach wird die Optik in senkrechter Richtung so einjustiert, daß das Spaltbild auch im Mikroskop scharf erscheint. Der Tisch ist drehbar angebracht und die Spektrallinien werden leicht dem Spaltbild parallel gestellt. Nach erfolgten Justierungen wird die Zelle über das Lichtbündel hineingeschoben. Es wurde mit einem Spaltbild von nur 0,005 mm Breite gearbeitet, das leider jedoch mit ebenso breiten gefärbten Rändern behaftet war.

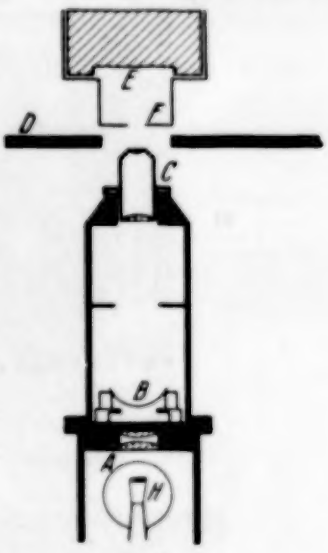


Fig. 6.
Optik des Photometers.

Die Neuanordnungen des Photometers wurden vielen Prüfungen betreffs Auflösungsvermögen und Abbildung unterworfen. Einige von diesen sind in Fig. 7 wiedergegeben. Fig. 7a ist der Teil einer Photometrierung einer Okularskale, die in Zehnteln von Millimetern geteilt war; die Abszissenvergrößerung ist 25. Fig. 7b zeigt dieselbe Skale bei 50maliger Abszissenvergrößerung photometriert. Leider war diese Okularskale nicht von derselben guten Qualität, wie die von Bäcklin[1]) benutzten, sie zeigt unter anderem eine Partie von beschädigten Linien (Fig. 7c). Um die Einwirkung der Spaltbreite zu untersuchen, wurde die Kurve in Fig. 8 aufgenommen. Sie repräsentiert drei Teilstriche einer Zeissskale, deren Breiten mittels Okularmikrometer im Mikroskop gemessen wurden. Andere Bestimmungen können wir aus der Kurve entnehmen. Die verschiedenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Ideal beginnt das Ansteigen,

Tabelle 2.

		I	II	III
Okularmikrometer		0,064	0,063	0,063
Photometerkurve	Fuß . .	0,083	0,087	0,085
	Mitte . .	0,061	0,061	0,061
	Spitze .	0,040	0,046	0,050

[1]) E. Bäcklin, l. c.

wenn der erste Rand des Spaltbildes den Strich berührt, und endet, wenn das ganze Bild unter dem Strich liegt. Am anderen Rande des Striches wiederholt sich dann der Verlauf in entgegengesetzter Ordnung. Darum werden die Striche am Fuß um das Doppelte des Spaltbildes breiter, an der

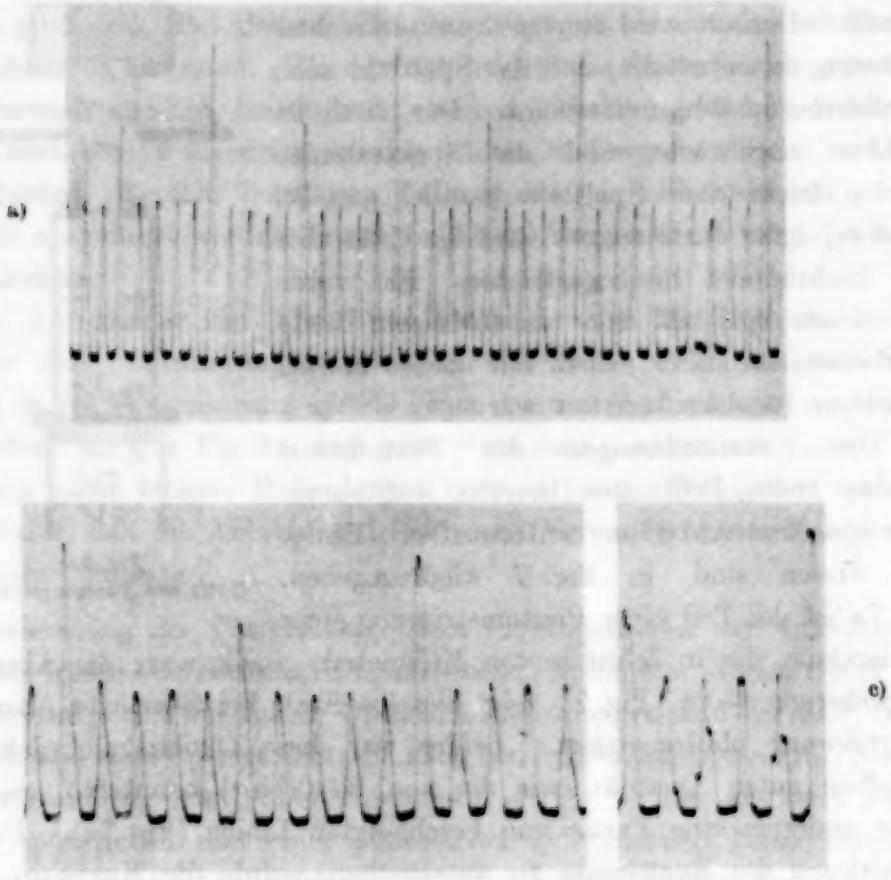


Fig. 7. a) Photometerkurve einer Okularskale 0,1 mm bei 25 facher Abszissenvergrößerung. b) Dieselbe bei 50 facher Abszissenvergrößerung. c) Ein Teil mit beschädigten Strichen.

Spitze um ebensoviel schmaler als in Wirklichkeit. Zwischen den Inflexionspunkten gemessen müssen sie ihre richtige Breite haben. Wir sehen, daß dies zutrifft, falls wir eine Spaltbildbreite von 0,01 mm annehmen. An der halben Höhe wird die Breite innerhalb der Meßfehler von der Kurve richtig wiedergegeben.

Im Vergleich mit der älteren Optik ist die neue viel bequemer, insbesondere können die Justierungen schneller und mit größerer Zuverlässigkeit ausgeführt werden. Die Auflösung scheint ebenso gut zu sein; die Körnerstörungen sind durch die erhöhte Länge des Lichtflecks (3 mm) erheblich herabgesetzt.

Einige Aufnahmen von Emissions- und Absorptionsspektren. Bis jetzt wurden nur Gipskristalle verwendet. Die Öffnungen variierten von Aufnahme zu Aufnahme. Im Anfang wurde mit einem sehr langen Brennfleck gearbeitet, weshalb die Stromdichte sehr gering war. Dagegen konnten Spektren über den ganzen Winkelbereich 10 bis 25° gleichzeitig aufgenommen

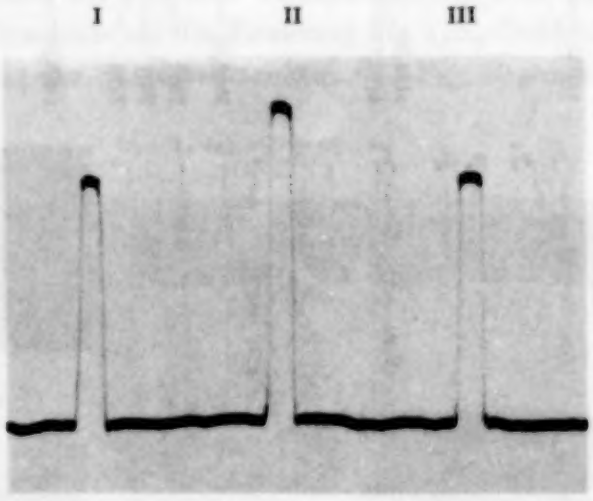


Fig. 8. Zur Beschreibung des Photometers.

werden. Meistens wurde eine Oxydkathode benutzt. An einer der Blenden vor dem Kristallhalter wurde zur Vermeidung von Licht aus dem Rohr eine Schutzschicht aus mit Krysoidin gefärbter Goldschlägerhaut befestigt. Der benutzte Film war Eastman Process. Er wurde durch ein federndes Stahlband an die Kassette gepreßt.

In Fig. 9a bis c sind Aufnahmen der *L*-Serie von Silber und Molybdän wiedergegeben. Schon 5 minutige Exponierungen bei 10 kV und 60 mA und einer Kristallöffnung von im Mittel 6 mm geben alle bisher bekannten Diagrammlinien, sogar die diffusen l und η[1]). Dies entspricht bei einer Anordnung mit punktförmigem Brennfleck und beweglichem Spektrographen[2]) einer Expositionszeit von ungefähr 10 sec für jede Linie. Die Lichtstärke scheint also sehr gut zu sein. Bisher ist jedoch nicht versucht worden, durch übertriebene Exponierungen noch nicht beobachtete Linien zu finden, aber aus den Aufnahmen ist deutlich erkennbar, daß die Methode sich für das Auffinden schwacher und diffuser Linien wohl außerordentlich gut eignet. Die Auflösung dagegen ist nicht so gut, was aus Fig. 10 und 11 hervorgeht. Fig. 10 ist eine Photometrierung der $L\alpha$-Gruppe in Fig. 9a

[1]) l wurde bei Molybdän bisher nicht beobachtet.
[2]) Wie es Johann bei seinem Apparat angeordnet hatte.

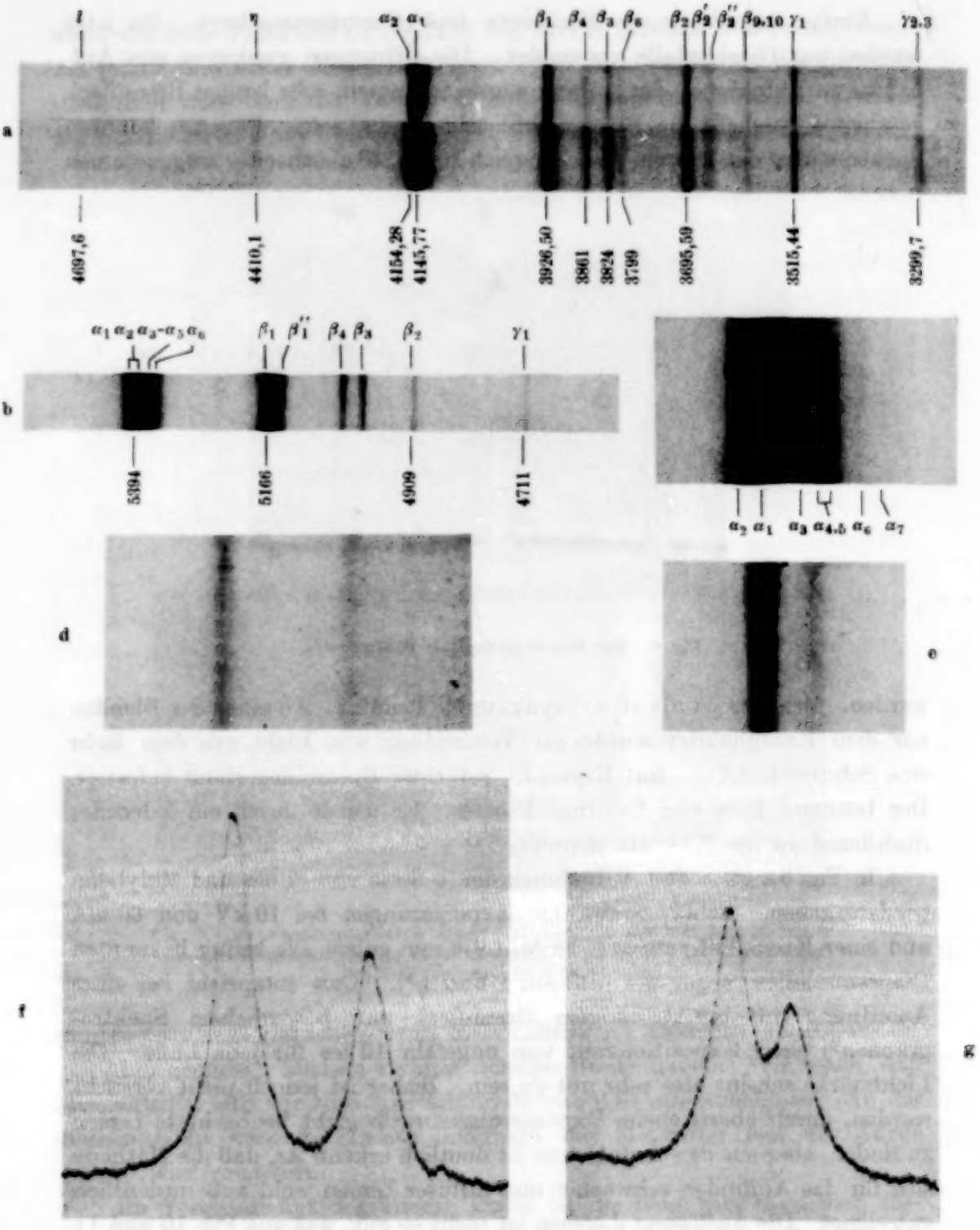


Fig. 9. a) 6- und 12 minutige Aufnahmen von Ag *L*-Serie bei 13 kV 70 mA. b) Teil einer 12 minutigen Aufnahme von Mo *L*-Serie bei 12 kV 80 mA, und c) 5 fache Vergrößerung der *a*-Gruppe von dieser. d) Cu $K\alpha_1\alpha_2$ vierter Ordnung 15 fach und e) Ti $K\alpha_1\alpha_2$ zweiter Ordnung 15 fach vergrößert. f) und g) Photometerkurven von Cu $K\alpha_1\alpha_2$ vierter Ordnung und Ti $K\alpha_1\alpha_2$ zweiter Ordnung mit 15 facher Abszissenvergrößerung.

(Silber), Fig. 11 die entsprechende Kurve einer 10 minutigen Molybdänaufnahme, beide mit 15maliger Abszissenvergrößerung. Einen Vergleich mit dem Tubusspektrometer liefern die Kurven von Haglund[1]), die jedoch keine Andeutung von den Satelliten zeigen. Jedoch muß beachtet werden, daß der von ihm benutzte Tubus auf den Spektrogrammen nur 8 X-E./mm gibt gegen 14 X-E./mm bei dem hier beschriebenen Konkavkristallspektrographen. Bessere Resultate als die Trennung der $\alpha_1\alpha_2$-Dublette bekommen wir bei der Auflösung der Satellitenstruktur. In Fig. 10 sehen wir, daß die

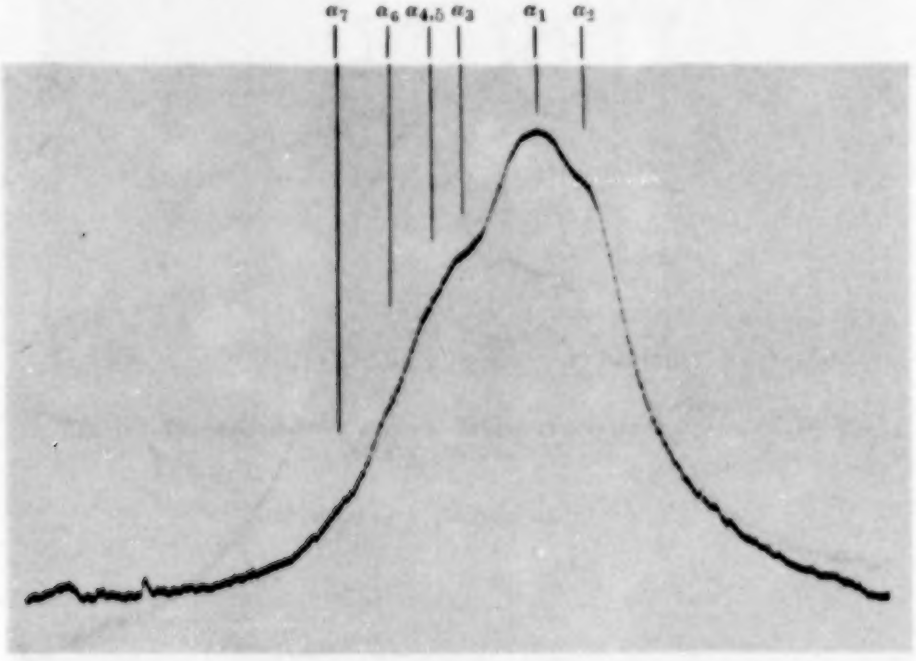


Fig. 10. Photometerkurve der $L\alpha$-Gruppe einer 6-minutigen Aufnahme von Silber bei 13 kV 70 mA.

Satelliten nur durch kleine Knicke in der Kurve angedeutet sind. Wie es oft der Fall ist, erscheinen diese Linien für das Auge teilweise getrennt, was auch für die Molybdänsatelliten gesagt werden kann. Hier zeigt jedoch die Kurve in Fig. 11, daß die Auflösung besser ist[2]). $\alpha_4\alpha_5$ fließen aber ineinander zusammen und α_7 wird wegen ihrer Schwäche undeutlich wiedergegeben, tritt jedoch auf Photometrierkurven längerer exponierter Platten besser hervor. Auf diesen fließen jedoch die übrigen Satelliten infolge Überexponierung zusammen. Die Wellenlängendifferenzen bei Molybdän sind jedoch größer als bei Silber, ein Teil der besseren Auflösung rührt

[1]) Ph. Haglund, ZS. f. Phys.; im Druck.
[2]) Vgl. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 198.

aber daher, daß bei Mo $L\alpha$ die Verbreiterung durch die Dicke der photographischen Schicht geringer ist als bei Ag $L\alpha$. Aufnahmen wurden auch mit verschiedenen Kristallöffnungen gemacht. So wurde z. B. die Mo $L\alpha$-Gruppe mit den Öffnungen 2,7 und 8,2 mm aufgenommen, ohne daß eine Verschiedenheit der Auflösung wahrgenommen werden konnte. Dasselbe gilt für das Ti $K\alpha$-Dublett zweiter Ordnung bei $\delta = 2{,}7$, 5,1 und 8,2 mm. Nach dem was oben über die Verbreiterung durch die photographische Schicht gesagt wurde, ist ja nichts anderes zu erwarten. Fig. 9d gibt die

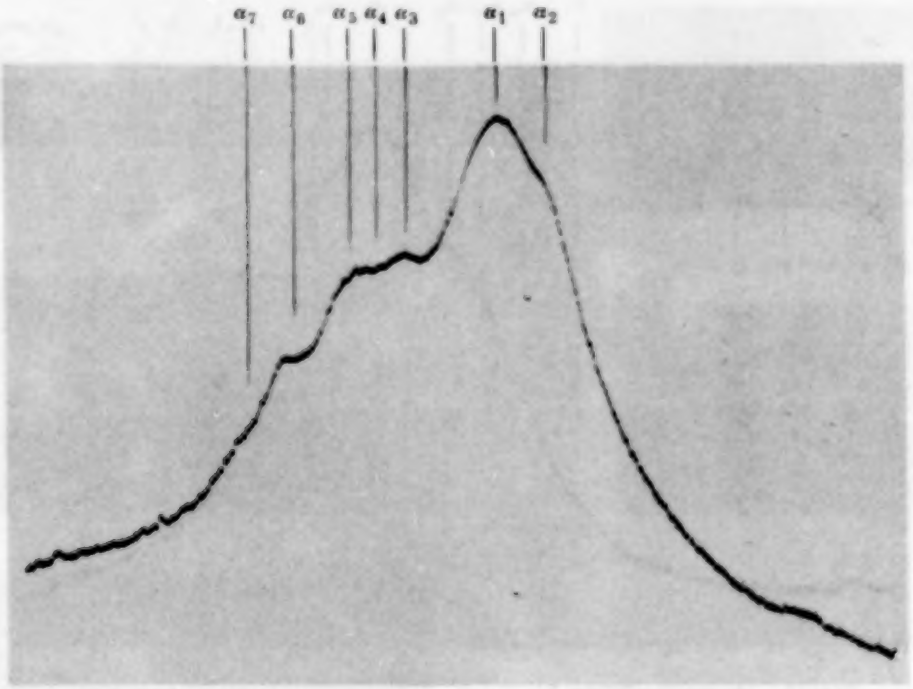


Fig. 11. Photometerkurve der $L\alpha$-Gruppe einer 12-minutigen Aufnahme von Molybdän bei 12 kV 80 mA.

Ti-Aufnahme für $\delta = 8{,}2$ mm 15mal vergrößert, und Fig. 9f die entsprechende Photometerkurve. Fig. 9e ist eine 15malige Vergrößerung des Cu $K\alpha$-Dubletts vierter Ordnung bei $\delta = 7{,}2$ mm. Eine Aufnahme bei $\delta = 11{,}5$ mm zeigt einen Schatten auf der langwelligen Seite, man kann aber mit Sicherheit sagen, daß es sich nicht um eine von der Methode bedingte Verbreiterung handelt, sondern um eine Einwirkung der Enden des Kristalls, wie es oben beschrieben wurde.

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Auflösung gibt die Erniedrigung der Dicke der photographischen Schicht, z. B. durch Benutzung von Schumanplatten oder Feinkornemulsionen.

In allen Molybdänaufnahmen tritt in der Nähe von $L\beta_3$ durch Absorption im Kristall die K-Kante von Schwefel schon bei den kürzesten Exponierungen deutlich hervor. Mit sowohl Ag- als W-Antikathode und kurzem Brennfleck

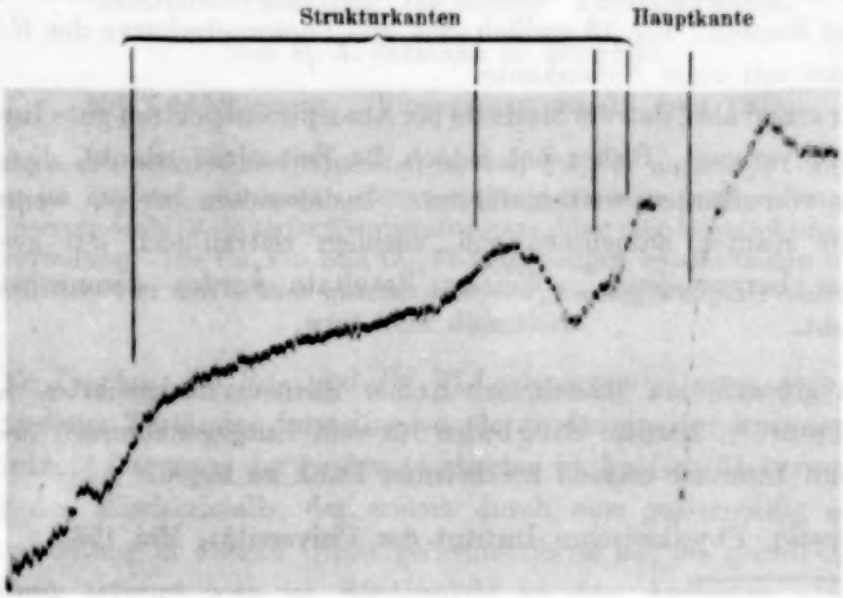


Fig. 12. Photometerkurve eines K-Absorptionsspektrums von Schwefel. 30 Min., 60 mA, 9 kV.

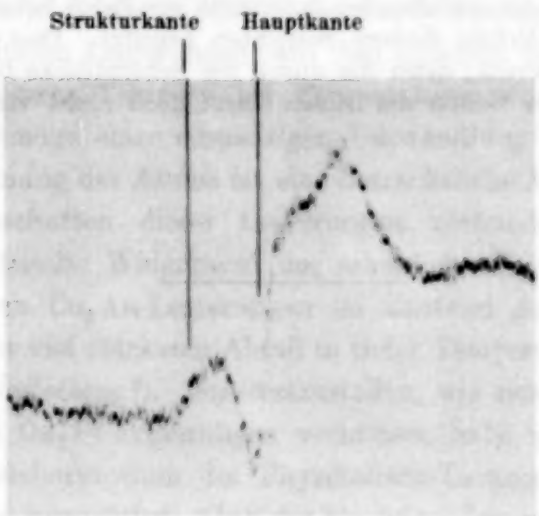


Fig. 13. K-Kante von Chlor.

wurden einige kräftigere Exponierungen vorgenommen. Fig. 12 gibt eine Photometerkurve mit fünfmaliger Abszissenvergrößerung. Wie jeder, der mit Absorptionsspektren arbeitet, bisweilen beobachten kann, erscheint dies K-Absorptionsspektrum mit einer ganz bemerkenswerten Intensitäts-

verteilung; die Intensität des Feinstrukturgebiets ist nämlich ebenso groß wie an der langwelligen Seite der Kante. Die Lindsay-Kronigsche Feinstruktur tritt ziemlich deutlich hervor und zeigt mit Sicherheit mindestens vier Nebenkanten. Auf einigen Platten gibt es noch Andeutungen von zwei Kanten. Fig. 13 endlich gibt eine Photometerkurve der K-Kante von Chlor mit einer Nebenkante.

Wir sehen also, daß die Methode bei Absorptionsspektren gute Resultate zu liefern vermag. Bisher hat jedoch die Zeit nicht erlaubt, diese Aufnahmen von Kanten weiterzuführen. Insbesondere ist es, wenn man schwache Kanten aufnehmen will, ziemlich zeitraubend, gut geeignete Schichten herzustellen[1]). Weitere Resultate werden demnächst veröffentlicht.

Ich gestatte mir jedoch, schon hier meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn für sein Entgegenkommen und sein förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1933.

---

[1]) Ich muß hier eine Bemerkung machen. Johann hat in einer Fußnote (H. Johann, l. c. S. 205) an meiner Methode die günstigste Schichtdicke zu berechnen (A. Sandström, ZS. f. Phys. **65**, 632, 1930), Kritik geübt. Er meint, daß eine Erhöhung der einfallenden Intensität zur Folge haben kann, daß man mit ebenso gutem Erfolg dickere Schichten benutzt. Dies stimmt nicht mit der Wirklichkeit überein; denn die durch die Schichtdicke bewirkte Differenz der Intensität beider Seiten der Kante kann doch nicht von *der einfallenden Intensität* abhängen.

Die elektrische Leitfähigkeit der Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung in tiefer Temperatur.

Von **H. J. Seemann** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1933.)

Messungen des elektrischen Widerstandes von Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen ergeben im Zustand geordneter Atomverteilung nur eine geringe Vergrößerung des Widerstandsabfalls in tiefer Temperatur gegenüber dem Zustand ungeordneter Atomverteilung. Die Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen unterscheiden sich hierin sehr deutlich von den früher untersuchten Cu_3Au-Legierungen; dieser Befund wird kurz diskutiert.

Die Cu_3Au-, Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen[1]) lassen sich in zwei verschiedenen Zuständen darstellen, von denen der eine durch eine statistisch ungeordnete Lagerung der beiden Atomarten im kubisch-flächenzentrierten Gitter des Mischkristalls, der andere durch eine gesetzmäßig geordnete Atomverteilung in diesem Gitter gekennzeichnet ist; die geordnete Atomverteilung erkennt man im Röntgenbild an dem Auftreten von „Überstrukturlinien"[2]). Wir bezeichnen den erstgenannten Zustand als normalen *Mischkristall* (ohne Überstruktur), den zweiten als *geordnete Mischphase* (mit Überstruktur). Ersteren erhält man durch Abschrecken der auf hohe Temperatur erhitzten Legierungen; aus ihm entsteht die geordnete Mischphase durch längeres Tempern bei Temperaturen von einigen Hundert Grad Celsius vermöge einer einphasigen Umwandlung.

Mit der Ordnung der Atome ist eine beträchtliche Änderung der physikalischen Eigenschaften dieser Legierungen verbunden. Insbesondere nimmt der elektrische Widerstand um erhebliche Beträge ab. Er zeigt weiterhin bei den Cu_3Au-Legierungen im Zustand geordneter Atomverteilung einen sehr viel stärkeren Abfall in tiefer Temperatur als im Zustand regelloser Atomverteilung[3]). Um festzustellen, wie sich in dieser Hinsicht die Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen verhalten, habe ich im April dieses Jahres im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt einige Messungen ausgeführt, über die im folgenden kurz berichtet wird.

Zur Untersuchung gelangten drei Cu_3Pd- und drei Cu_3Pt-Legierungen (Gehalte s. unten), die im versuchsfertigen Zustand von der Firma Siebert,

---

[1]) Wir bezeichnen damit alle Legierungen, deren Gehalte in der Umgebung von 25 Atom-% Au, Pd oder Pt liegen.

[2]) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **82**, 449, 1927.

[3]) H. J. Seemann, ZS. f. Phys. **62**, 824, 1930.

Hanau geliefert wurden. Die Proben hatten die Form kreiszylindrischer Stäbchen von etwa 3 mm Durchmesser und 60 mm Länge. Die Montierung der Proben und die Messung des elektrischen Widerstandes erfolgte in der gleichen Weise wie in der früheren Arbeit über die Cu_3Au-Legierungen (l. c.).

Ergebnisse. Diese sind in den Tabellen 1 bis 7 zusammengestellt. Die erste Spalte jeder Tabelle gibt den analytisch ermittelten Gehalt in Atom-% Pd bzw. Pt; in die beiden folgenden Spalten sind die Widerstandsverhältnisse $r_t = w_t/w_0$ (w_t Widerstand bei der Versuchstemperatur, w_0 bei 0° C) und in die letzte Spalte die spezifischen Widerstände ϱ bei 18° C eingetragen[1]). Wir besprechen nun die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen.

a) Ausgangszustand. Bei den Cu—Pd-Legierungen und den beiden Cu—Pt-Legierungen mit den niedrigeren Pt-Gehalten war die Verformung (zu Stäbchen) möglich durch Kaltwalzen unter Zwischenschaltung von Glühungen in Luft bei 800° C. Nur die Cu—Pt-Legierung mit 30,665 Atom-% Pt mußte, weil unverformbar, gegossen und gedreht werden. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen in diesem „Ausgangszustand" sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1. Cu_3Pd, Ausgangszustand.

Gehalt in Atom-% Pd	$r_{-194,95^0}$	$r_{-252,78^0}$	$\varrho \cdot 10^6$ 18°
20,35	0,916	0,897	16,6
25,34	0,925	0,908	20,1
30,11	0,930	0,914	24,0

Tabelle 2. Cu_3Pt, Ausgangszustand.

Gehalt in Atom-% Pt	$r_{-195,44^0}$	$r_{-252,78^0}$	$\varrho \cdot 10^6$ 18°
19,595	0,960	0,951	38,7
25,23	0,964	0,956	50,1
30,665	0,970	0,963	59,3

b) Abgeschreckt (regellose Atomverteilung). Zur Herstellung der regellosen Atomverteilung und zugleich zum Homogenisieren der Mischkristalle wurden die Proben in einem hochevakuierten Quarzrohr 4 Stunden

[1]) Bei den r-Werten begnügen wir uns generell mit der Angabe der drei ersten Stellen hinter dem Komma. Bei den ϱ-Werten ist die erste Stelle hinter dem Komma mit einiger Unsicherheit behaftet und daher durch abgesetzten Druck gekennzeichnet.

lang bei rund 800° C geglüht und anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt. Das Glühen erfolgte unter dauerndem Abpumpen mittels Diffusionspumpe, so daß auf diese Weise der Gasgehalt der Proben sicher sehr weitgehend entfernt wurde. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an den abgeschreckten Proben sind in den folgenden Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3. Cu_3Pd, abgeschreckt.

Gehalt in Atom-% Pd	$r_{-195,22^0}$	$r_{-252,79^0}$	$\varrho \cdot 10^6$ 18°
20,35	0,911	0,892	16,7
25,34	0,919	0,900	20,2
30,11	0,927	0,910	24,4

Tabelle 4. Cu_3Pt, abgeschreckt.

Gehalt in Atom-% Pt	$r_{-195,57^0}$	$r_{-252,82^0}$	$\varrho \cdot 10^6$ 18°
19,595	0,958	0,949	39,7
25,23	0,964	0,955	50,4
30,665	0,971	0,964	60,8

In den Fig. 1 und 2 geben die ausgezogenen Linien den Verlauf des spezifischen Widerstandes ϱ der Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen ohne

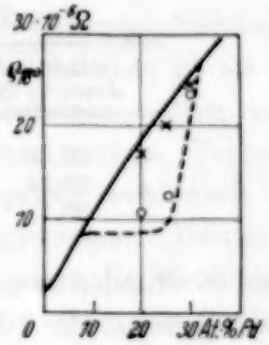


Fig. 1.
Spezifischer Widerstand ϱ (18° C) der Cu_3Pd-Legierungen.
—— Johansson u. Linde
× eigene Messungen
} regellose Atomverteilung.
----- Johansson u. Linde
o eigene Messungen
} geordnete Atomverteilung.

Überstruktur bei Zimmertemperatur (18° C) nach Johansson und Linde (l. c.). Die eingezeichneten Kreuze entsprechen meinen Messungen; sie schließen sich den Ergebnissen der schwedischen Autoren ziemlich befriedigend an.

Auffallend, besonders bei den Cu_3Pt-Legierungen, ist die geringe Abnahme des elektrischen Widerstandes in tiefer Temperatur [r-Werte nahe bei 1][1]).

[1]) Solch geringe Änderungen des Widerstandes in tiefer Temperatur findet man z. B. auch bei den Cu-Ni-Legierungen im unmagnetischen Gebiet (A. Krupkowski u. W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 194a, 1928).

Wie der Vergleich der Tabellen 1 und 2 mit 3 und 4 zeigt, stimmen die r- und ϱ-Werte im Ausgangszustand und im abgeschreckten Zustand nahe überein.

c) Getempert (geordnete Atomverteilung). Die abgeschreckten Proben wurden in hochevakuierte Glasröhrchen eingeschlossen und dann zwecks Herstellung einer geordneten Atomverteilung getempert. Die Cu_3Pd-Legierungen wurden zunächst rund 114 Stunden zwischen 350 und 400° C

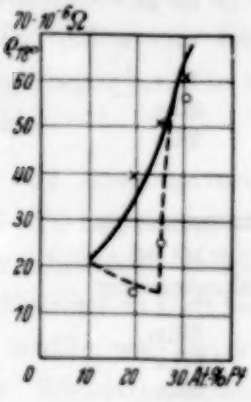


Fig. 2.
Spezifischer Widerstand ϱ (18° C) der Cu_3Pt-Legierungen.
—— Johansson u. Linde } regellose Atomverteilung.
× eigene Messungen }
----- Johansson u. Linde } geordnete Atomverteilung.
o eigene Messungen }

getempert; die Ergebnisse der Widerstandsmessungen nach dieser ersten Temperung gibt Tabelle 5. Die Legierungen wurden hierauf nochmals

Tabelle 5. Cu_3Pd, 1. Temperung.

Gehalt in Atom-% Pd	$r_{-195,36^0}$	$r_{-252,78^0}$	$\varrho \cdot 10^6$ 18°
20,35	0,837	0,806	11,4
25,34	0,830	0,796	12,5
30,11	0,912	0,893	23,1

rund 26 Stunden zwischen 450 und 300° C getempert (langsame Abkühlung); die Ergebnisse der Widerstandsmessungen nach dieser zweiten Temperung gibt Tabelle 6. Die Cu_3Pt-Legierungen wurden nur einmal getempert

Tabelle 6. Cu_3Pd, 2. Temperung.

Gehalt in Atom-% Pd	$r_{-195,25^0}$	$r_{-252,79^0}$	$\varrho \cdot 10^6$ 18°
20,35	0,824	0,789	10,7
25,34	0,835	0,801	12,4
30,11	0,915	0,896	24,0

und zwar rund 96 Stunden zwischen etwa 300 und 450° C; die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Was zunächst die ϱ-Werte betrifft, so zeigt der Vergleich der Tabellen 5, 6 bzw. 7 mit 3 bzw. 4, daß nur bei den Legierungen mit rund 20 und 25 Atom-% Pd bzw. Pt eine erhebliche Verringerung des spezifischen Widerstandes durch das Tempern infolge Ausbildung einer geordneten Atomverteilung eingetreten ist, während im Vergleich dazu die Werte der

Tabelle 7. Cu_3Pt, getempert.

Gehalt in Atom-% Pt	$\tau_{-195,52^0}$	$\tau_{-252,82^0}$	$\varrho \cdot 10^6$ 18°
19,595	0,834	0,802	14,2
25,23	0,898	0,875	25,3
30,665	0,968	0,961	57,2

Legierungen mit rund 30 Atom-% Pd bzw. Pt fast ungeändert geblieben sind. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von Johansson und Linde gut überein, die für den spezifischen Widerstand der getemperten Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen bei Zimmertemperatur (18° C) den in den Fig. 1 und 2 gestrichelt angedeuteten Verlauf erhalten haben; die eingezeichneten Kreise entsprechen meinen Messungen[1]). Bei 30 Atom-% Pd bzw. Pt befindet man sich also schon an der Grenze der Umwandlungsgebiete, die sich hingegen nach der anderen Seite bis zu sehr hohen Cu-Gehalten erstrecken. Zu bemerken ist ferner, daß die Widerstandserniedrigung bei den Cu_3Pt-Legierungen ceteris paribus beträchtlicher ist als bei den Cu_3Pd-Legierungen. Johansson und Linde bezeichnen denn auch als charakteristisch für die Cu_3Pd-Legierungen ihre geringe Neigung, in den geordneten Zustand überzugehen[2]); dafür spricht wohl auch das Ergebnis der zweiten Temperung der Cu_3Pd-Legierungen (Tabelle 6), die zu keiner nennenswerten Änderung der ϱ-Werte gegen die Werte nach der ersten Temperung (Tabelle 5) geführt hat. Im übrigen ist die Herstellung der geordneten Atomverteilung, beurteilt an der Widerstandserniedrigung nach dem Tempern, bei den vorliegenden Versuchen teils besser (z. B. die Probe mit 19,595 Atom-% Pt, s. Fig. 2), teils schlechter (z. B. die Proben mit 20,35 und 25,34 Atom-% Pd, s. Fig. 1) gelungen als bei Johansson und Linde.

[1]) Der ϱ-Wert der getemperten Legierung mit 30,665 Atom-% Pt fällt allerdings ziemlich stark heraus (s. Fig. 2); möglicherweise ist der Kurvenverlauf nach Johansson und Linde in dieser Gegend zu revidieren.

[2]) Die Autoren erwähnen, daß es ihnen erst nach wiederholtem und langem Tempern gelungen sei, die in Fig. 1 eingezeichneten niedrigen Widerstände zu erhalten.

Überraschend ist nun das Ergebnis der Widerstandsmessungen an den getemperten Legierungen in tiefer Temperatur: Mit der Ausbildung der geordneten Atomverteilung nehmen zwar die r-Werte ab. Die Änderung ist jedoch im Vergleich zu derjenigen des spezifischen Widerstandes[1]) bei 18° C sehr gering, der Betrag der r-Werte immer noch von derselben Größenordnung wie bei Mischkristallen mit regelloser Atomverteilung. Demgegenüber findet bei den früher untersuchten Cu_3Au-Legierungen eine viel stärkere Abnahme der r-Werte mit der Ausbildung der geordneten Atomverteilung statt, die ungefähr mit derjenigen des spezifischen Widerstandes bei normaler Temperatur vergleichbar ist. Zur näheren Erläuterung dieses Sachverhaltes geben wir in der Tabelle 8 für die Cu_3Au-Legierung mit 25,24 Atom-% Au die früher erhaltenen Werte, die mit den entsprechenden Werten für die Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen zu vergleichen sind.

Tabelle 8. Cu_3Au-Legierung mit 25,24 Atom-% Au.

	r_{-195^0}	$r_{-252{,}86^0}$ bzw. $r_{-252{,}76^0}$	$\varrho \cdot 10^6$ 0^0
Regellose Verteilung	$0{,}863_4$	$0{,}829_1$	$11{,}3_5$
Geordnete Verteilung	$0{,}487_8$	$0{,}357_6$	4,69

Auch im Verlauf der r-Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bestehen erhebliche Unterschiede zwischen den Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen einerseits und den Cu_3Au-Legierungen andererseits. Diesen Unterschied erkennt man schon an den Widerstandsschaubildern bei gewöhnlicher Temperatur. Fig. 3 zeigt den spezifischen Widerstand der Cu_3Au-Legierungen mit Überstruktur in der Umgebung von 25 Atom-% Au nach meinen früheren Messungen[2]). Der Zusammensetzung mit der besten Ordnung der Atome entspricht ein scharfes Minimum des Widerstandes[3]); zu beiden Seiten dieser Zusammensetzung erfolgt ein schroffer, einigermaßen symmetrischer Anstieg des Widerstandes, hervorgerufen durch die Störung des geordneten Gitters durch überschüssig eingebaute Cu- bzw.

[1]) Dieser beträgt für die Legierungen mit rund 20 und 25 Atom-% Pd bzw. Pt im Zustand geordneter Atomverteilung nur noch rund $^3/_5$ bis $^2/_5$ des Wertes im Zustand regelloser Atomverteilung.

[2]) Man vgl. damit unter anderem auch das Diagramm bei C. H. Johansson u. J. O. Linde [Ann. d. Phys. (4) **78**, 439, 1925].

[3]) Wie man aus Fig. 3 ersieht, liegt dieses Minimum nicht genau bei der stöchiometrischen Zusammensetzung (25 Atom-% Au); das ist nach der Theorie der geordneten Mischphasen [C. Wagner u. W. Schottky, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 163, 1930] verständlich.

Au-Atome. Ganz ebenso ist der Verlauf der r-Werte. Aus diesem Befund kann man schließen, daß die geordnete Mischphase Cu_3Au mit möglichst idealer Atomordnung einen Widerstandsabfall in tiefen Temperaturen aufweist, der sich demjenigen der reinen Metalle schon merklich nähert. Erheblich anders liegen die Verhältnisse bei den Cu_3Pd-Legierungen. Wir haben hier einen abgeflachten Verlauf des spezifischen Widerstandes (Fig. 1) und der r-Werte [Fig. 4][1]). Die ϱ- und r-Werte der getemperten

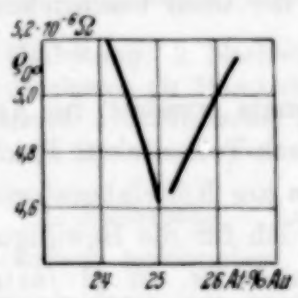


Fig. 3. Spezifischer Widerstand ϱ (0° C) der Cu_3Au-Legierungen mit geordneter Atomverteilung in der Umgebung von 25 Atom-% Au.

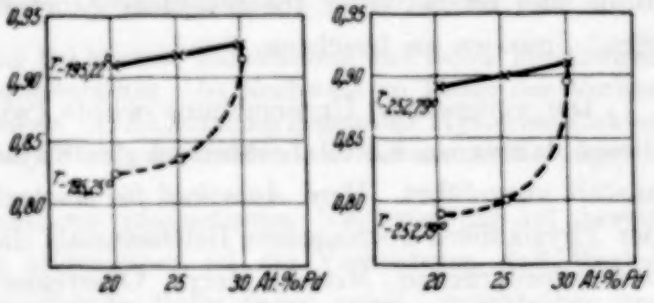


Fig. 4. r-Werte der Cu_3Pd-Legierungen.
—— regellose Atomverteilung.
----- geordnete Atomverteilung.

Legierungen mit 20,35 und 25,34 Atom-% Pd sind nur wenig voneinander verschieden, ganz im Gegensatz zu den getemperten Cu_3Au-Legierungen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der geordneten Mischphase Cu_3Pt[2]); allerdings ist hier ein spitzenförmiges Widerstandsminimum nach Johansson und Linde (s. Fig. 2) vorhanden, aber im Ganzen ist der Kurvenverlauf (ebenso wie der von Cu_3Pd) von dem der geordneten Mischphase Cu_3Au doch sehr verschieden. Hinzu kommt noch die ausgeprägte Asymmetrie der Umwandlungsgebiete von Cu_3Pd und Cu_3Pt in bezug auf die stöchiometrische Zusammensetzung (25 Atom-%), auf die bereits hingewiesen wurde.

Folgerungen. Die Ergebnisse der vorstehend besprochenen Widerstandsmessungen (einschließlich derjenigen von Johansson und Linde) weisen auf Verschiedenheiten des inneren Aufbaues der getemperten Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen einerseits und der Cu_3Au-Legierungen andererseits hin. Im gewöhnlichen Röntgenbild, das nur die Atomlagen wiedergibt, machen sich diese Unterschiede nicht bemerkbar. Sie betreffen vielmehr das Valenzelektronensystem. Diese Auffassung wird durch magnetische

[1]) Die Darstellung in Fig. 4 ist allerdings wegen der geringen Zahl der zur Verfügung stehenden Meßpunkte mit einigem Vorbehalt aufzunehmen.

[2]) Von einer Darstellung der r-Werte in Abhängigkeit vom Pt-Gehalt sehen wir ab, da die wenigen Meßpunkte in diesem Falle hierzu nicht ausreichen.

Befunde[1]) gestützt, aus denen zu schließen ist, daß die Pd-Ionen bei der Mischkristallbildung mit Cu Gelegenheit finden, unter Bindung ihres Valenzelektrons in den spektroskopischen Grundzustand des Pd-Atoms überzugehen[2]). Das bedingt eine Verringerung der Valenzelektronenkonzentration und damit auch etwas andere Bindungsverhältnisse als sie etwa bei den Cu—Au-Mischkristallen vorliegen. Dieser Vorgang spielt zweifellos auch bei der Bildung der geordneten Atomverteilungen eine Rolle und ist bei einer theoretischen Erörterung der oben beschriebenen Erscheinungen zu beachten.

Die vorliegende Untersuchung wurde (wie bereits erwähnt) im April dieses Jahres im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt. Dem *Ausschuß für Gastarbeiten* am Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt danke ich für die Bewilligung der erforderlichen Mittel, Herrn Oberregierungsrat Dr. W. Meissner für sein jederzeit freundliches, hilfsbereites Entgegenkommen. Ferner habe ich zu danken der Firma G. Siebert G. m. b. H., Hanau, insbesondere ihrem Direktor Herrn Dr. H. Houben, für die kostenfreie Herstellung der Versuchsproben und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Erstattung der Reisekosten. Und schließlich möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. Gerlach für die verständnisvolle und großzügige Förderung meiner wissenschaftlichen Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

[1]) Vgl. H. J. Seemann, ZS. f. Metallkde. **24**, 299, 1932.

[2]) Bei Cu—Pt liegen die Verhältnisse ähnlich; vgl. auch E. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **14**, 1, 1932 (Au—Pt).

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Über magnetische Nachwirkung.

Von **P. C. Hermann** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1933.)

1. Einleitung. 2. Nachwirkung bei kleinen Induktionen und tiefen Frequenzen. a) Nachweis an Hand der Permeabilität. b) Nachweis an Hand des Verlustwinkels. c) Ballistischer Nachweis. d) Abgrenzung gegenüber Hystereseeffekten. 3. Die Jordansche Nachwirkungskennziffer. 4. Zusammenfassung.

1. Einleitung. Langzeitliche magnetische Nachwirkung ist bereits mehrfach beschrieben. Im allgemeinen ist die Vermutung, daß Wirbelstrombildung eine ausschlaggebende Rolle dabei spielt, unmittelbar vorherrschend oder jedenfalls nicht von der Hand zu weisen. Ob darüber hinaus noch andere Effekte wirksam sind, muß nach den bisherigen Versuchen als ungeklärt gelten.

Im folgenden werden Versuche beschrieben, bei denen langzeitliche Nachwirkung beobachtet wurde, die sich gegen Wirbelstromeffekte abgrenzen ließ.

2. Nachwirkung bei kleinen Induktionen und tiefen Frequenzen. Das untersuchte unlegierte Eisenblech, das in Form von 0,3 mm starken Ringen von 80 mm Außen- und 40 mm Innendurchmesser vorlag, fiel von vornherein dadurch auf, daß die mit Gleichstrom ballistisch gefundene Anfangspermeabilität μ_0 wesentlich höher lag als die in einer Wheatstoneschen Brücke mit 50periodigem Wechselstrom gefundene, während an fast allen bisherigen Proben die Übereinstimmung der nach den beiden Verfahren gefundenen μ_0-Werte stets sehr gut war. Schon die ballistisch gefundene Permeabilität μ_{gl} zeigt bei sehr kleinen Feldern $\mathfrak{H}$, unterhalb von 4 m Ørsted eine Anomalie. Die Kurve $\mu_{gl} = f(\mathfrak{H})$, die in dem Bereich $4 < \mathfrak{H} < 130$ m Ørsted geradlinig verläuft, krümmt sich plötzlich unterhalb $\mathfrak{H} = 4$ m Ørsted zu kleineren μ_{gl}-Werten hin. So kommt es, daß die normalerweise erwartete Anfangspermeabilität, die man durch Extrapolation der Geraden auf die Ordinate zu $\mu_{gl_0} = 2800$ ermitteln würde, und, wenn man mit $\mathfrak{H} < 4$ m Ørsted nicht mißt, als sehr zuverlässige Extrapolation betrachten könnte, noch wesentlich höher liegt als der wahre Wert, der sich zu $\mu_{gl_0} = 2000$ ergibt. Diese Extrapolation ist relativ bedeutend unsicherer als die erste, denn einmal wachsen die prozentualen

Meßfehler umgekehrt proportional der Feldstärke[1]) und außerdem kann man keine gleichmäßige Krümmung der Kurve mehr voraussetzen. Es bleibt daher die Möglichkeit offen, daß die Krümmung zu kleineren Feldern hin immer mehr anwächst, derart, daß die wahre Anfangspermeabilität noch wesentlich unterhalb 2000 liegt. Weiter unten wird davon noch einmal die Rede sein.

Fig. 1 zeigt die Permeabilitätskurven, die bei verschiedenen Frequenzen ermittelt wurden, einschließlich der ballistischen Kurve mit Meßpunkten verschiedener Versuchsreihen. Die Messungen wurden in einer Brückenanordnung durchgeführt, in der als Nullinstrument je nach der Frequenz

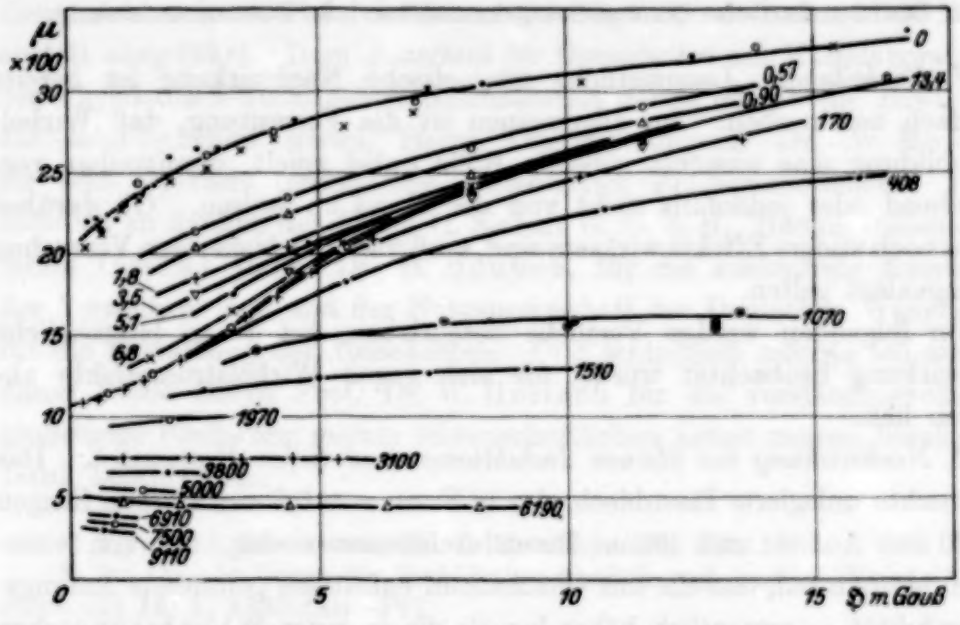


Fig. 1. Permeabilität als Funktion kleiner Feldstärken und der Kreisfrequenz als Parameter.

ein Telephon (mit Verstärker; für 170 bis 1500 Hertz) oder ein Vibrationsgalvanometer (für 27 bis 65 Hertz) oder ein Saitengalvanometer (für Tieffrequenz) benutzt wurde. Die Tiefenfrequenzen von 0,12 bis 2,2 Hertz wurden mit Schiebewiderständen erzeugt, die durch Kurbeltrieb gesteuert wurden[2]). Der in Fig. 2 dargestellte Frequenzgang der Anfangspermeabilität ist wegen der relativen Unsicherheit der Extrapolation bei Tieffrequenzkurven ergänzt durch Angabe der Permeabilität bei 3,5 m Ørsted, bei welcher Feldstärke noch mit allen angegebenen Frequenzen gemessen

[1]) Bei einer Windungszahl von 869 Windungen und einem Querschnitt von 1,22 cm² ergab sich bei der kleinsten Feldstärke von 0,37 mØ nur ein ballistischer Ausschlag von 2,8 mm mit ± 0,1 mm Ablesegenauigkeit.

[2]) H. Busch, Phys. ZS. **26**, 509, 1925.

werden konnte. Eigenartigerweise bilden die nicht untersuchten Frequenzbereiche von 2,2 bis 27 und von 65 bis 170 Hertz, deren Auslassen meßtechnisch bedingt war, in dem Gesamtbild der Permeabilitätskurven der Fig. 1 keine nennenswerten Lücken, jedenfalls nicht bei den hier besonders interessierenden Feldern. Diese Eigenart prägt sich in Fig. 2 in einer Konstanz der Anfangspermeabilität über einen Bereich von zwei Dekaden aus, die im Frequenzgang der Permeabilität bei 3,5 m Ørsted auch aber nicht so deutlich in Erscheinung tritt. Der Abfall der Permeabilität mit der Frequenz oberhalb dieser Stufe läßt sich mit dem Einfluß von Wirbelströmen (Hautwirkung) erklären[1]). Der Permeabilitätsabfall bei Tieffrequenz rührt von „Nachwirkung" her. Die verzögert in die Feldrichtung

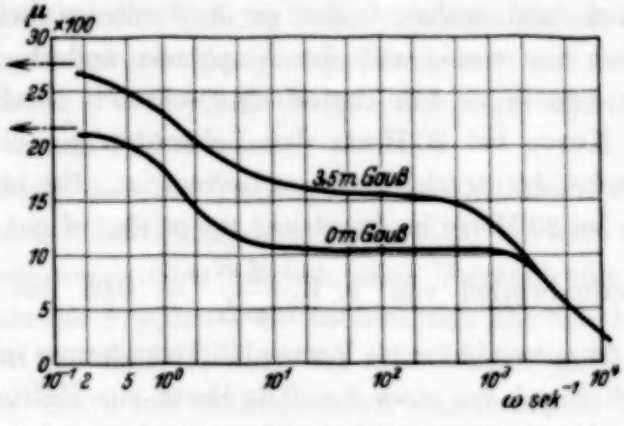


Fig. 2. Frequenzgang der Permeabilität.

sich einstellenden Induktionsanteile vermögen hier offenbar nur bei sehr kleinen Frequenzen noch dem Felde praktisch phasengleich zu folgen. Mit wachsender Frequenz macht sich dagegen eine zunehmende Phasenverschiebung und abnehmende Amplitude des verzögerten Induktionsanteils bemerkbar. Man wird hier die von K. W. Wagner[2]) für dielektrische Nachwirkung entwickelte Theorie formal anwenden können, und hat demnach einen „Nachwirkungsverlustwinkel" zu erwarten, der bei sehr kleinen und sehr großen Frequenzen verschwindet und ein Maximum bei der Frequenz besitzt, bei der der von Nachwirkung insgesamt bei hohen Frequenzen (50 bis 6000 Hertz) bewirkte Permeabilitätsrückgang zur Hälfte erreicht ist. Dieser Nachwirkungsverlustwinkel konnte bei den Messungen mit Tieffrequenz einwandfrei bis zu Amplituden von 1 m Ørsted herunter nachgewiesen, aber nur verhältnismäßig ungenau gemessen werden.

---

[1]) W. Wolmann, ZS. f. techn. Phys. **12**, 595, 1929.

[2]) K. W. Wagner, Ann. d. Phys. (4) **40**, 815, 1913; Arch. f. Elektrot. **2**, 371, 1914.

Ein Maximum des Nachwirkungsverlustwinkels wurde mit abnehmender Frequenz nicht überschritten, der größte gefundene Nachwirkungsverlustwinkel lag bei der kleinsten untersuchten Frequenz von $f = 0{,}12$ Hertz und betrug etwa $\frac{\Delta R}{\omega L} = 0{,}3$. ΔR bedeutet darin die Änderung der Ohmschen Widerstandskomponente beim Übergang von Gleichstrom- zu Wechselstrommessungen und ωL die induktive Widerstandskomponente. Daß es sich hier nicht um einen Hysteresisverlust handelt, geht aus dem Absinken des Verlustwinkels mit wachsender Frequenz hervor. Bei $f = 30$ Hertz beträgt der Verlustwinkel nur noch $\frac{\Delta R}{\omega L} = 0{,}15$ bei 3,5 m Ørsted und während der große Verlustwinkel von 0,3 bei Tieffrequenz sich nur wenig mit der Amplitude ändert, und sogar bis zu Amplituden von $\mathfrak{H} = 4$ m Ørsted eine schwach abfallende Tendenz hat, zeigt die Kurve bei 30 Hertz den bekannten geradlinigen Anstieg mit der Feldstärke, der durch Hysterese bedingt ist. Bei kleineren Amplituden, die sich bei 30 Hertz bis herab auf 0,6 m Ørsted gut messen ließen, wurde ein Verlustwinkel von z. B. $\frac{\Delta R}{\omega L} = 0{,}05$ bei 0,6 m Ørsted gefunden. Die frequenzabhängige Permeabilitätsänderung im Tieffrequenzbereich ist nach Fig. 1 bei etwa $f = 0{,}24$ Hertz zur Hälfte erreicht, hier müßte also ein Maximum des Nachwirkungsverlustwinkels liegen. Daß dieses Maximum nicht gefunden wurde, kann lediglich daran liegen, daß es zu schwach ausgeprägt ist, um noch festgestellt zu werden bei der nicht sehr großen Meßgenauigkeit, die naturgemäß mit abnehmender Frequenz immer geringer wird. Es kommt aber noch hinzu, daß als Gleichstrompermeabilität gar nicht die ballistisch gefundene Permeabilität angesetzt werden darf, sondern eine höhere. Das ballistische Galvanometer schlägt bei einem langsam verlaufenden Vorgang nicht mehr proportional der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge aus, wenn es sich vor dem Ablauf des Stromstoßes schon merklich fortbewegt hat. Das ist hier offensichtlich der Fall, denn selbst bei Wechselströmen, deren halbe Schwingungsdauer gleich der Zeit bis zum Maximalausschlag des Galvanometers ist (7,5 sec), war ein Nachwirkungsverlustwinkel, also ein Nacheilen der Induktion hinter der Feldstärke einwandfrei nachweisbar. Da der Magnetisierungsvorgang bei den ballistischen Messungen, bei denen das Feld plötzlich angelegt wird, anders abläuft als bei den Tieffrequenzmessungen, ist ein Vergleich der Ergebnisse nicht leicht durchführbar, man kann aber wohl angeben, daß sich größenordnungsmäßig die oben beschriebene Anomalie

der $\mu_{g\,l} = f(\mathfrak{H})$-Kurve bei kleinen Feldern mit dem bei Tieffrequenz gefundenen Nachwirkungseffekt erklären läßt. Die wahre Gleichstromanfangspermeabilität wäre demnach der durch geradlinige Extrapolation unter Vernachlässigung der Meßwerte unter $\mathfrak{H} = 4$ m Ørsted gefundene Wert von $\mu_{g\,l_0} = 2800$ Gauß/Ørsted.

Ein unmittelbar anschaulicher Beweis vorhandener Nachwirkung ergibt sich, wenn man den ballistischen Kreis erst nach der Feldänderung schließt. Man erhält dann noch nach 1 sec einen gut wahrnehmbaren ballistischen Ausschlag. Eine systematische Ausmessung des Effektes auf diese Weise wurde versucht, erwies sich aber mit den vorhandenen Mitteln als undurchführbar. Insbesondere müßte die ballistische Empfindlichkeit so gesteigert werden, daß der Teilimpuls eines kleinen Zeitintervalls während des Ausgleichsvorganges genügte, um einen gut meßbaren Ausschlag hervorzurufen. Vermutlich dürfte eine magnetometrische Untersuchung hier eher zum Ziel führen.

Eine Aufteilung des bei Tieffrequenz beobachteten Verlustwinkels im Hysterese- und Nachwirkungsanteil (Wirbelstrom tritt nicht in Erscheinung) ist auch unmittelbar möglich, ohne Vergleich mit den Verlustwinkeln bei technischer Frequenz. Beobachtet man nämlich den Reststrom im Nullinstrument der Brücke, wenn der Ohmsche Abgleich mit Gleichstrom und der induktive mit tieffrequentem sinusförmigem Wechselstrom erfolgt, so müßte bei reiner Hysterese ein unharmonischer Reststrom fließen, dessen Grundwelle dem Quotienten aus Hysteresisverlustleistung und Strom proportional und mit dem Feld (Strom) in Phase ist, und der Einschnürungen besitzt, derart, daß zu den Zeiten maximaler Feldstärke der Brückenreststrom bis auf Null zurückgeht. Das läßt sich folgendermaßen ableiten: Bei reiner Hysterese erreichen Induktion und Feld gleichzeitig ihr Maximum, so daß für $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_{max}$, $\frac{d\mathfrak{B}}{dt} = 0$ wird. In diesem Augenblick wird aber auch in der Vergleichsinduktivität L keine Spannung induziert wegen $\frac{dJ}{dt} = 0$ für $J = J_{max}$. Ist der Brückenzweig, der das Nullinstrument enthält, ohmisch, so muß er stromlos sein, da für $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_{max}$ keine induzierte Spannung wirksam ist und der Ohmsche Abgleich besteht.

Tatsächlich konnte dies bei siliziertem Eisen und auch bei hochpermeablen Legierungen beobachtet werden, während bei den Proben mit Nachwirkung die gekennzeichneten Einschnürungen des Brückenreststromes über der Zeit nicht bis zur Zeitlinie heranreichten. Der verbleibende Abstand der Einschnürungen an der Stelle maximaler Feldstärke ist daher

ein unmittelbares Maß für Nachwirkungseffekte und läßt sich in Nachwirkungsverlustwinkel umrechnen.

3. Die Jordansche Nachwirkungskennziffer. Jordan[1]) hat bei der Untersuchung des Verhaltens ferromagnetischer Stoffe bei kleinsten Wechselfeldern von Tonfrequenz Erscheinungen gefunden, die er mit Nachwirkung bezeichnet. Er beobachtete nahezu frequenzunabhängige kleine „Nachwirkungsverlustwinkel". Die Existenz solcher selbständigen, wirbelstromunabhängigen Nachwirkungserscheinungen findet man durch die beschriebenen Versuche bestätigt. Wesentliche Unterschiede gegenüber den Jordanschen Nachwirkungsmessungen bestehen allerdings hinsichtlich der Frequenz, bei der die Erscheinung gefunden wird, hinsichtlich des Frequenzbereiches, in dem sie nahezu konstant sind, und hinsichtlich ihrer absoluten Größe. Durch die höheren Frequenzen wird naturgemäß eine Abgrenzung gegenüber Wirbelstromeffekten schwieriger, und wie Goldschmidt[2]) gezeigt hat, läßt sich der Jordansche Nachwirkungseffekt unter Umständen als Mischkörpereffekt deuten, lediglich unter Berücksichtigung von Wirbelströmen. Wollte man allerdings die oben beschriebenen Versuche in dieser Weise deuten, so müßte man für den einen Mischbestandteil entweder extrem hohe elektrische Leitfähigkeit oder extreme Permeabilität (von $1 - 2 \cdot 10^6$ oder mehr) annehmen.

Zusammenfassung. Bei unlegiertem weichen Eisen wird bei kleinen Feldern von 1 bis 4 m Ørsted und kleinen Frequenzen von 0,12 bis 2 Hertz ein starker Nachwirkungseffekt beobachtet, über den berichtet wird. Der Effekt bewirkt, daß eine vermutete wahre Gleichstromanfangspermeabilität von 2800 Gauß/Ørsted ballistisch zu 2000 Gauß/Ørsted ermittelt wird, und bei 30 Hertz nur noch 1100 Gauß/Ørsted beträgt. Der durch die Nachwirkung bedingte Verlustwinkel beträgt noch bei der kleinsten gemessenen Frequenz und der kleinsten Feldstärke etwa $\frac{\Delta R}{\omega L} = 0{,}3$. Die Abgrenzung des Effektes gegenüber Wirbelstrom- und Hystereseeinflüssen gelingt auf mehrfache Weise.

[1]) H. Jordan, Elektr. Nachr.-Techn. **1**, 1, 1924; ZS. f. Phys. **11**, 1, 1930.
[2]) R. Goldschmidt, ZS. f. techn. Phys. **11**, 534, 1932.

Über ein neues Bandensystem des Berylliumoxyds und die Struktur des BeO-Moleküls[1]).

Von **Luise Herzberg** in Darmstadt.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1933.)

In einem Lichtbogen mit metallischem Beryllium als Elektroden wird im Rot und nahen Ultrarot ein neues Bandensystem gefunden, das dem BeO angehört. Das System entspricht einem $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang. Der untere Zustand ($^1\Sigma$) ist identisch mit dem unteren Zustand der sichtbaren Banden ($^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$) und ist wahrscheinlich der Grundzustand des Moleküls. Da wegen der weiten Struktur der Banden Kantenmessungen nicht möglich sind, wird von sämtlichen auf den Platten vorhandenen Banden die Feinstrukturanalyse ausgeführt. Als Nullinienformel ergibt sich: $\nu_0\,(v'v'') = 10542{,}91 + 1127{,}771\,(v' + \frac{1}{2}) - 8{,}4007\,(v' + \frac{1}{2})^2 + 0{,}03913\,(v' + \frac{1}{2})^3 - 1486{,}87\,(v'' + \frac{1}{2}) + 11{,}70\,(v'' + \frac{1}{2})^2$. Ferner ist $B'_e = 1{,}3503$, $B''_e = 1{,}6514$, $D'_e = -7{,}72 \cdot 10^{-6}$, $D''_e = -8{,}16 \cdot 10^{-6}$. Die Aufspaltung der Rotationsniveaus des $^1\Pi$-Zustandes infolge von Λ-Verdoppelung kann durch die Analyse nachgewiesen werden. Durch Vergleich der Nullinienformel für die roten Banden mit der Kantenformel, die von Bengtsson für die ultravioletten BeO-Banden aufgestellt worden ist, wird gefunden, daß der untere Zustand der ultravioletten Banden wahrscheinlich identisch ist mit dem oberen Zustand der roten Banden. Es handelt sich bei dem ultravioletten System wahrscheinlich um einen $^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang. Für die vier damit bekannten Elektronenzustände des BeO wird der Verlauf der Potentialkurven nach Morse berechnet und die Zuordnung zu den Termen der getrennten Atome diskutiert. Ferner werden die Elektronenkonfigurationen, die nach dem Mulliken-Hundschen Aufbauprinzip der Moleküle den verschiedenen Zuständen zugeschrieben werden können, angegeben und die Konstanten tabellarisch zusammengestellt.

Einleitung. Das in dieser Arbeit behandelte Bandensystem wurde zuerst bei Untersuchungen gefunden, die eigentlich die Auffindung von Be_2-Banden zum Ziele hatten. Es wurde in einem Lichtbogen zwischen Be-Elektroden beobachtet. Wie sich bereits nach der Analyse ganz weniger Banden[2]) herausstellte, handelte es sich um ein *Bandensystem des Berylliumoxyds* (BeO). Von diesem Molekül sind früher bereits andere Systeme aufgefunden worden. Unter diesen ist am eingehendsten untersucht worden das im Sichtbaren gelegene System ($^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$). Eine Kantenformel hierfür wurde zuerst von Mecke und Guillery[3]) auf Grund der von Glaser[4]) ausgeführten Messungen aufgestellt und später von Jevons[5]) unter Benutzung neuer Spektrogramme verbessert. Die Feinstrukturanalyse wurde

[1]) Frankfurter Dissertation.
[2]) Vgl. vorläufige Mitteilung Nature **129**, 653, 1932.
[3]) R. Mecke u. M. Guillery, Phys. ZS. **28**, 514, 1927.
[4]) L. C. Glaser, Ann. d. Phys. **68**, 73, 1922.
[5]) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 211, 1929.

von Bengtsson[1]) und unabhängig davon von Rosenthal und Jenkins[2]) ausgeführt. Ferner sind noch die Kanten einer Reihe von Banden im Ultraviolett, die diesem System nicht angehören, gemessen. Sie wurden zuerst von Jevons[3]) angegeben und sind von Bengtsson[1]) zum größten Teil in ein Schema eingeordnet worden. Das neue, hier behandelte System liegt im Rot und nahen Ultrarot.

Experimentelles. Als günstigste Lichtquelle, die dann auch für die endgültigen Aufnahmen verwendet wurde, erwies sich ein offener Gleichstrombogen (etwa 8 Amp.) zwischen metallischem Beryllium (98% Be, von Siemens) als positiver und Kohle als negativer Elektrode. Mit dieser Anordnung wurden die Banden sehr intensiv und nahezu frei von Verunreinigungen erhalten (letztere waren hauptsächlich Bariumlinien). Belichtungszeiten von etwa ½ Stunde genügten vollständig, obwohl der verwendete Spektrograph (s. unten) sehr lichtschwach war.

Die für die Analyse verwendeten Spektrogramme wurden mit einem 2 m-Gitterspektrographen aufgenommen (Eagle-Mounting.-Konkavgitter, 15000 Strich pro Zoll, theoretisches Auflösungsvermögen 50000, Dispersion in erster Ordnung 8,6 Å/mm). Leider war das verwendete Gitter nur „zweitklassig" und ganz besonders fehlerhaft. Nur der besonders weiten Struktur der Banden und der Lage des Spektrums im langwelligen Gebiet ist es zu verdanken, daß mit dem vorliegenden Plattenmaterial eine Feinstrukturanalyse möglich war.

Das Bandenspektrum wurde in der ersten Ordnung des Gitters aufgenommen. Höhere Ordnungen wurden durch ein Kaliumbichromatfilter abgeschirmt. Der Eisenbogen wurde als Vergleichsspektrum in erster und zweiter Ordnung darüber kopiert.

Für die Aufnahme des kurzwelligeren Teils des Spektrums wurden panchromatische Platten benutzt, für den langwelligeren Teil Ultrarotplatten (Agfa 730 und 810), die nach dem Silberwolframatverfahren[4]) übersensibilisiert worden waren.

Die Platten wurden mit einem Abbeschen Komparator (Zeiss) ausgemessen. Die Wellenlängen des Bandenspektrums wurden nach dem sehr bequemen Interpolationsverfahren von Weizel[5]) bestimmt und aus ihnen die Wellenzahlen berechnet.

Die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung kann wegen der sehr häufigen Überlagerungen von Linien schlecht allgemein angegeben werden. Für die schärferen Linien beträgt sie etwa 0,05 Å bzw. 0,1 cm^{-1} [6]).

---

[1]) E. Bengtsson, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. (A) **20**, 1, 1928.

[2]) J. E. Rosenthal u. F. A. Jenkins, Phys. Rev. **33**, 163, 1929.

[3]) W. Jevons, Proc, Roy. Soc. London (A) **122**, 211, 1929.

[4]) U. Schmieschek, Veröff. d. Luftf. Adlershof 1931.

[5]) Für die freundliche Mitteilung dieses Verfahrens, das die Auswertung der Spektrogramme sehr vereinfachte, bin ich Herrn Prof. Weizel sehr zu Dank verpflichtet.

[6]) Ob das Bandenspektrum und das Vergleichsspektrum auf den Platten gegeneinander verschoben waren, konnte leider nicht sicher festgestellt werden, da die im Berylliumbogen enthaltenen Linien (Be und Ba) zu sehr überbelichtet waren, um als Normale dienen zu können. Von einer konstanten Verschiebung des ganzen Spektrums wird jedoch die Analyse nicht berührt. (Dadurch, daß das ganze Spektrum nicht auf *einer* Aufnahme zu erhalten war, ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß der konstante Fehler im langwelligen und kurzwelligen Teil verschieden ist. Dadurch würde jedoch nur die Genauigkeit der Schwingungskonstanten, nicht die der Feinstrukturkonstanten, beeinträchtigt worden sein.)

Struktur der Banden. Die Banden des untersuchten Systems sind alle *nach Rot abschattiert.* Im langwelligeren Teil des Spektrums sind beim Betrachten der Platten einzelne, sehr ausgedehnte Banden verhältnismäßig deutlich voneinander zu unterscheiden (vgl. Fig. 1a). Der kurzwelligere Teil dagegen wirkt geradezu wie ein Vielliniensprektrum, da Kanten nirgends deutlich ausgeprägt sind und die Banden einander stark überlappen (vgl. Fig. 1b). Deshalb war eine vorläufige Schwingungsanalyse auf Grund

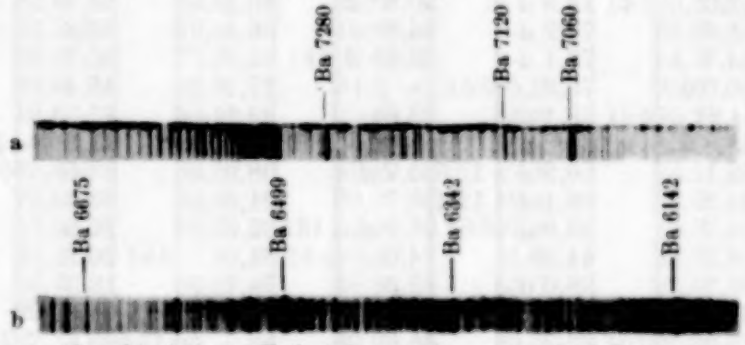


Fig. 1. Charakteristische Teilstücke aus dem roten BeO-Bandenspektrum.

von Kantenmessungen allein nicht möglich. Es mußte also unmittelbar und ohne irgendwelche Anhaltspunkte über die zu erwartenden Eigenschaften des Spektrums mit der Feinstrukturanalyse begonnen werden. Da auch im übersichtlichsten Teil des Spektrums die Gesetzmäßigkeiten durch gegenseitiges Überlappen der Banden und durch intensive Geister weitgehend verschleiert wurden, war die Einordnung der Linien in Zweige anfangs ziemlich schwierig. Sie gelang schließlich durch systematisches Suchen und zwar zuerst für die Banden $\nu = 13648$, 14711 und 14294 cm^{-1}. Dabei zeigte sich, daß die Banden trotz ihres komplizierten Aussehens *nur aus einfachen P-, Q- und R-Zweigen bestehen.* Ferner ergab der Vergleich der Kombinationsbeziehungen $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ mit den entsprechenden Werten für die sichtbaren BeO-Banden, die sich in der bereits zitierten Arbeit von Bengtsson finden, daß die unteren Zustände der beiden Bandensysteme miteinander identisch sind. Daraus folgt eindeutig, daß auch das neue Bandensystem (im folgenden das rote System genannt) dem BeO-Molekül angehört. *Der untere Zustand ist,* wie aus der Analyse der sichtbaren Banden folgt, *ein $^1\Sigma$-Zustand,* wahrscheinlich der Grundzustand des Moleküls. Da die Zweige alle einfach sind und ein Q-Zweig auftritt, muß *der obere Zustand ein $^1\Pi$-Zustand* sein. Das Bandensystem entspricht also einem $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang des BeO-Moleküls.

In Tabelle 1 sind die Wellenzahlen der Linien des Spektrums, nach Banden uud Zweigen geordnet, zusammengestellt.

Tabelle 1. Wellenzahlen (ν_{vac}) der Bandenlinien[1]).

J''	$\nu_0 = 12\,569{,}95$ $v' = 2$ $v'' = 0$			$\nu_0 = 13\,648{,}43$ $v' = 3$ $v'' = 0$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
0	—	12570,8	—	—	13649,6	—
1	12568,1 *d*	72,5 *d*	—	13646,2	—	—
2	—	74,1 *d*	12560,9+ *d*	45,3	—	13640,1+
3	12564,8 *d*	74,1 *d*	56,1+ *d*	43,0	13653,2+	34,8
4	62,0	74,9 *d*	50,9+ *d*	40,1	53,2+	29,8
5	58,6	74,9 *d*	44,8+	36,5	52,3	23,8
6	54,7	73,1 *d*	38,8+ *d*	32,4	50,7	17,0
7	50,0 *d*	70,8	—	27,7	48,4	08,9+
8	44,8+	68,1 *d*	23,8+	22,1	45,3+	01,3+
9	38,8 *d*	64,8 *d*	—	15,7	41,8	13592,8+
10	32,1	60,9 *d*	12505,7 *d*	08,9	37,6	83,0 *d*
11	24,8	56,1 *d*	12495,7	01,3	32,4+	72,9 *d*
12	16,9	50,9 *d*	85,2 *d*	13592,8	26,6	62,0
13	08,3	44,8+	74,0 *d*	84,0	20,2	50,5
14	12498,9	38,0 *d*	62,3	74,1	13,3	38,0
15	89,1	30,8	49,7 *d*	63,8	05,6	25,2 *d*
16	78,5	22,7	36,6	52,7	13595,6	11,7
17	67,2	14,0	22,8	40,9	85,0 *d*	13497,6
18	55,3	04,7	08,5	28,4	76,0	—
19	42,7	12494,7	12393,1	15,2	65,8	64,0
20	29,5	83,9	77,2	01,4	54,7	48,5
21	15,7	72,7	60,8	13486,7	42,7	31,7
22	01,3	60,7	43,6	71,5	29,9	14,1
23	12386,0	48,0	25,8 *d*	55,7	16,6 *d*	13395,6
24	70,0	34,7	07,3	38,9	02,6	76,5
25	53,5	20,7	12288,3	21,5	13487,6	56,7
26	36,3	06,1	68,4	03,5 *b*	72,2 *d*	36,1
27	18,4	12390,7	48,0	13384,9	55,7+	15,0
28	00,0	74,8	26,9	65,5	38,9+	13293,0
29	12280,7	58,2	05,2	45,4	21,5+	70,2 *d*
30	60,9	40,9	12182,8 *d*	24,6	03,5+ *b*	47,1
31	40,4	23,0 *d*	59,8 *d*	03,1	13384,2+	23,1
32	19,3	04,4	36,1	13281,0	64,5	13198,5
33	12197,4	12285,3	11,5+	58,2	44,4 *d*	73,0 *d*
34	75,0	65,5	12086,9 *d*	34,7	23,2	—
35	51,9	45,3	61,3	10,5	01,3	—
36	28,1	—	35,3	13185,5	13278,8	—
37	03,7	—	08,7	60,1	55,8	—
38	12078,6	12177,0	—	33,6	31,6 *d*	—
39	52,8	54,0	—	—	06,9	—
40	26,4 *d*	30,3	—	—	13182,6	—
41	11999,4	05,9	—	—	56,7	—
42	72,0	12080,5	—	—	30,1	—
43	43,4	54,8	—	—	—	—
44	14,4 *d*	28,1	—	—	—	—
45	11884,7	01,0	—	—	—	—
46	54,5	11972,9	—	—	—	—
47	23,3 *d*	—	—	—	—	—

[1]) Besonders breite Linien sind durch *b*, besonders diffuse durch *d*, solche, die von Linien derselben Bande oder von Atomlinien überlagert sind, durch + gekennzeichnet.

J''	$\nu_0 = 14\,710{,}85$ $v' = 4$ $v'' = 0$			$\nu_0 = 15\,757{,}50$ $v' = 5$ $v'' = 0$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
8	14683,3	14706,5 *d*	—	—	—	—
9	76,7	02,1	14654,2+	—	—	—
10	69,7	14697,4	43,7+ *d*	—	—	—
11	61,7 *d*	92,1	33,5+	—	—	—
12	52,8	85,6	22,6+	—	15729,2 *d*	—
13	43,7 *d*	79,1	10,6+ *b*	—	22,2	—
14	33,5	71,3	14597,6+ *d*	—	14,3	15640,2+
15	22.6	62,9	84,2+ *d*	15665,2	05,3	27,1+
16	10,6 *b*	54,2+	70,1+	53,0	15695,7	12,4+
17	—	43,7+ *d*	55,1+	40,2	85,0	15597,2+
18	14585,6 *d*	33,5+	39,2+	27,1	74,1	81,3+
19	72,0	22,6+	23,2+	12,4	62,3	63,8 *d*
20	57,5	10,6+ *b*	06,1+	15597,2	49,8	47,2+
21	42,4	14597,6+ *d*	14488,4+	81,3	36,3	28,3
22	26,4	84,2+ *d*	69,9+	65,0	22,1	09,3
23	09,5	70,1+	51,0+	47,2	07,3	15489,4
24	14492,3	55,1+	30,8+	29,3	15591,6	68,3 *d*
25	74,1	39,2+	10,0+ *d*	10,3	75,1	47,3 *d*
26	55,2	23,2+	14388,7+ *d*	15490,8	57,9	25,6
27	35,7	06,1+	66,6+ *d*	70,3	39,9	02,2 *d*
28	15,4	14488,4+	43,7+ *d*	49,3	21,3	15378,6
29	14394,4	69,9+	20,5+	27,1 *b*	01,8	54,3
30	72,4	51,0+	14296,2	04,8	15481,6	29,0
31	50,7	30,8+	71,2	15381,7+	60,6	03,8 *d*
32	27,4	10,0+ *d*	46,6 *d*	57,3	38,8	15276,7
33	03,4	14388,7+ *d*	17,7	32,4	16,3	49,4
34	14278,8	66,6+ *d*	14192,5	06,8	15392,7	21,4 *b*
35	53,5	43,7+ *d*	65,2 *d*	15280,4	69,3	15192,5
36	27,6	20,5+	35,7 *d*	53,4	44,4 *d*	62,6
37	00,9	14295,4	07,1	25,3	19,0	32,8 *d*
38	14173,5	70,3	14077,5 *d*	15196,8	15292,8	01,6
39	45,3	44,7 *d*	46,5	67,5	—	15069,6
40	16,4	17,7	15,2	37,3	—	37,5
41	14086,8	14191,0	13983,5	06,5	—	—
42	56,5	60,9+	50,4	15074,9	—	—
43	25,5	34,4	16,9	42,6	—	—
44	13993,8	05,0	13882,7+	09,6	—	—
45	61,4	14074,0 *d*	48,1			
46	28,3	44,0	12,5			
47	13894,5	12,9	13775,3			
48	59,9	13980,7	39,1 *d*			
49	—	47,4	01,5 *d*			
50	—	13,4 *d*	13663,2			
51	—	13879,4	24,2			
52	—	44,2	13584,0			
53	—	08,5	43,9			
54	—	13772,0	—			
55	—	34,7	—			
56	—	13696,3 *b*	—			
57	—	58,0 *d*	—			
58	—	18,9	—			

J''	$\nu_0 = 12\,854{,}15$ [1] $v' = 5$ $v'' = 2$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
9	12822,2	—	—
10	15,3	—	—
11	—	—	—
12	12799,0 *d*	—	—
13	90,8	—	—
14	81,3	—	—
15	71,0	—	—
16	59,9	—	—
17	48,5	—	—

[1]) Auf überbelichteter Platte gemessen.

J''	$\nu_0 = 14\,294{,}40$ $v' = 5$ $v'' = 1$			$\nu_0 = 12\,184{,}83$ $v' = 3$ $v'' = 1$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
0	—	14295,4+	—	—	—	—
1	—	97,3+	—	—	—	—
2	14289,7 *d*	98,5+	14285,6+	—	—	—
3	88,9 *d*	—	81,1+	—	—	12171,2+ *d*
4	85,6	98,5+	75,7+	—	—	66,0+
5	81,7	14297,3+	69,5+	—	—	59,8+ *d*
6	77,7	95,4+	62,6+	12169,7	—	54,0+
7	72,8	14294,1	55,1+	65,1	—	46,5 *d*
8	67,2	89,7+ *d*	46,6+ *d*	59,8 *d*	—	39,2 *d*
9	60,6	85,6+	37,7+	54,0	—	30,3
10	53,5	81,1+	27,6+	47,4 *d*	—	—
11	45,5 *d*	75,7+	17,7+	40,1	12171,2 *d*	—
12	36,9	69,5+	07,0+	32,0	66,0	—
13	27,6	62,6+	14194,6+	23,7	59,8+ *d*	—
14	17,7	55,1+	81,9+	—	53,1 *d*	—
15	07,0	46,6+ *d*	68,6+	04,7	—	—
16	14195,2 *d*	37,7+	54,6+	12094,2	—	—
17	82,9	27,6	39,9+	82,9	—	—
18	70,5	17,7+	24,4+	71,2 *d*	—	—
19	56,5	07,0+	08,2+	58,7	—	—
20	42,2	14194,6+ *d*	14091,3+ *d*	45,8	—	—
21	27,0	81,9+	74,0 *d*	31,9	—	—
22	11,2	68,6+	55,7 *d*	17,4 *d*	—	—
23	14094,8	54,6+	36,7	02,4	—	—
24	77,5 *d*	39,9+	17,0	11986,5	—	—
25	59,6	24,4+	13996,5	70,3	—	—
26	40,8+	08,2+	75,4	53,4	—	—
27	21,7	14091,3+ *d*	53,3	—	—	—
28	01,6	73,5 *d*	31,0	17,1 *d*	—	—
29	13980,7	55,2 *d*	07,8	11898,1 *d*	—	—
30	59,2	36,0	13883,8	—	—	—
31	37,1	16,2	59,0	—	—	—
32	14,2 *d*	13995,7	33,8	—	—	—
33	13890,6	74,5	07,7	—	—	—
34	66,4	52,6	13780,9	—	—	—
35	41,3	30,0	53,3	—	—	—
36	15,6	06,6	25,2	—	—	—
37	13788,9	13882,7	13696,3 *b*	—	—	—
38	61,8	57,8	66,7	—	—	—
39	33,8	32,2	36,5	—	—	—
40	05,3	06,0	05,6	—	—	—
41	13676,1	13778,8	13574,1	—	—	—
42	46,2	51,1	40,9	—	—	—
43	14,7 *d*	22,9	08,2	—	—	—
44	13584,0	13693,9	13474,4	—	—	—
45	—	64,1	38,9	—	—	—
46	—	33,7	03,5 *b*	—	—	—

J''	$\nu_0 = 13\,246{,}85$ $v' = 4$ $v'' = 1$			$\nu_0 = 13\,885{,}32$ $v' = 6$ $v'' = 2$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
7	—	13247,3	—	—	—	—
8	—	44,2	—	—	—	—
9	—	40,6	13192,6	—	—	—
10	—	36,2 *d*	82,8+ *d*	13844,9	—	—
11	—	31,9	73,0+ *d*	37,2	—	—
12	13191,5 *d*	25,9	61,6	28,5	—	—
13	82,8 *d*	18,8 *d*	50,6	19,3	—	—
14	73,0 *d*	—	38,2	09,4	—	—
15	62,9	03,9	25,1	13798,6 *d*	—	—
16	51,8	—	11,7	87,4 *d*	—	—
17	39,6	13185,7 *d*	13097,7 *d*	75,3	13819,7	—
18	28,3	76,8	81,4	62,3 *d*	09,4+	13717,4+ *d*
19	14,6	66,2	66,7	48,9	13798,6+ *d*	01,5+ *d*
20	00,9	54,8	50,3 *d*	34,7	86,5 *d*	13684,4+ *d*
21	13086,4	43.0	33,7	19,8	74,1	66,7+
22	71,4	30,1	15,8 *b*	04,2	60,9 *d*	48,4+
23	55,7	17,0	12997,5 *d*	13687,9	47,0 *d*	29,8+
24	39,0	03,1 *d*	78,7	70,8	32,3+	10,0+
25	22,5+ *b*	13088,3	58,9	53,2	17,4+ *d*	13589,7+ *d*
26	04,0+	72,2 *d*	38,7	34,8	01,5+ *d*	68,9+ *d*
27	12985,7+	56,6 *d*	17,6	15,7	13684,4+ *d*	47,1+
28	66,2+	40,1	12895,8 *d*	13595,6	66,7+	25,2+ *d*
29	46,2+ *d*	22,5+ *b*	73,4	75,1	48,4+	—
30	25,5+	04 0+	49,8 *bd*	53,8	29,8+	—
31	04,8	12985,7+	26,2 *d*	31,7	10,0+	—
32	12882,8	66,2+	—	09,2	13589,7+ *d*	—
33	59,7	46,2+ *d*	—	13485,7	68,9+ *d*	—
34	36,8 *d*	25,5+	12751,3	61,6	47,1+	—
35	12,9	03,8	24,6	36,8	25,2+ *d*	—
36	12788,2	—	12697,7	11,4	01,4	—
37	62,8 *d*	—	69,9 *d*	13384,9	—	—
38	36,7	—	—	58,3	—	—
39	09,8 *d*	—	—	30,7 *d*	—	—
40	12682,2	—	—	02,3	—	—

J''	$\nu_0 = 16\,788{,}95$ $v' = 6$ $v'' = 0$			$\nu_0 = 15\,325{,}05$ $v' = 6$ $v'' = 1$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
5	16776,0	—	—	15312,6	—	—
6	71,4	—	—	07,8	—	—
7	65,6	—	—	02,7 *d*	—	—
8	—	—	—	15296,5	—	—
9	52,2	—	—	90,0	—	—
10	44,5	—	—	82,4	15310,0	—
11	35,5	—	—	74,2	03,8 *d*	—
12	26,1	—	—	65,3	15297,5	—
13	15,8	—	—	55,5	90,0+	—
14	05,2	—	—	45,1	82,4+	—
15	—	—	—	33,8	73,3	—

J''	$\nu_0 = 16\,788{,}95$ $v' = 6$ $v'' = 0$			$\nu_0 = 15\,325{,}05$ $v' = 6$ $v'' = 1$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
16	—	16722,1	—	15221,4 *b*	15264,0	—
17	—	11,1 *d*	—	09,1	53,4	15166,4+
18	—	16699,8 *d*	—	15195,6	42,5	50,7+
19	—	87,6	—	81,5	30,7 *d*	34,1+
20	—	74,0	16572,4	66,4	18,2	16,2 *d*
21	—	—	53,1	50,7	04,9	15098,2
22	16588,5 *d*	—	33,4	34,1	15190,8	79,3
23	—	—	13,5 *d*	17,0	76,6	59,3 *d*
24	51,5	—	16492,1	15099,1	60,7 *d*	39,4
25	31,9	—	69,6	80,4	44,2	18,3
26	11,3	16577,5	47,0	60,9	27,3	14996,0 *d*
27	16490,2	59,8	23,4	40,8	09,5	73,5
28	68,3	39,5	16398,6	19,9	15090,9	50,3
29	45,6	18,8 *d*	73,4 *d*	14998,4	71,6	26,1
30	21,8	16497,7	46,9	75,1 *d*	51,7	01,3
31	16397,5	75,0 *d*	19,8	52,7	31,1	14875,1
32	72,4 *d*	53,4	16293,2	28,9	09,6	49,4
33	—	29,4 *d*	64,4	03,9	14987,1	—
34	—	05,3	35,4	14878,8	64,2	—
35	—	16380,9 *d*	05,9 *b*	52,8	40,2	—
36	—	54,5	16174,9	25,8	15,7	—
37	—	—	43,8	—	14890,5	—
38	—	—	11,5	—	64,7	—
39	—	—	—	—	37,9	—

J''	$\nu_0 = 16\,341{,}15$ $v' = 7$ $v'' = 1$			$\nu_0 = 14\,900{,}88$ $v' = 7$ $v'' = 2$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
7	—	—	—	—	14898,5	—
8	16311,6 *d*	—	—	—	94,8	—
9	04,8	—	—	14866,2	90,5	—
10	16297,0	—	—	58,5	85,3	—
11	88,2	—	—	50,4	—	—
12	—	—	—	41,6	73,1	—
13	—	16303,0	—	32,2	66,2+	—
14	16257,9	16294,7	16223,1	21,4	58,5+	—
15	46,0	84,7	09,0	10,5	49,4	—
16	33,5	—	16194,1	14798,5	—	—
17	20,3	64,4	78,1	85,8	—	—
18	05,9 *b*	52,7	61,8	72,6	—	—
19	16191,5	40,3 *d*	—	58,3 *d*	—	—
20	75,8	27,0	26,7	43,9	—	—
21	59,4	13,0	07,6	28,1	—	—
22	42,4	—	—	11,6 *b*	—	—
23	24,3	—	—	14694,7	—	—
24	05,5	—	—	76,7	—	—
25	16085,9 *b*	—	—	58,3	—	—
26	—	—	—	38,6	—	—
27	16045,2	—	—	—	—	—
28	23,3 *d*	—	—	—	—	—
29	00,4	—	—	—	—	—

J''	$\nu_0 = 17342{,}25$ $v' = 8$ $v'' = 1$			$\nu_0 = 15901{,}75$ $v' = 8$ $v'' = 2$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
6	—	—	17309,2+	—	—	—
7	17318,3+	—	—	—	15898,0	—
8	12,0 *d*	—	17292,4+ *d*	—	94,6	—
9	04,9	—	82,7+	—	90,0 *d*	—
10	17296,5 *d*	—	71,9+	—	84,4	—
11	—	—	60,7+ *d*	15849,8 *d*	78,7	—
12	77,6	17309,2+	48,5+	40,5 *d*	71,8	—
13	67,3	—	35,6+	30,4	64,4 *d*	—
14	55,8	17292,4+ *d*	21,7+ *d*	19,6	55,6 *d*	—
15	43,8 *d*	82,7+	07,6+	08,0	46,8	15771,1
16	31,0	71,9+	17191,6+	15795,6	36,7	56,6
17	17,3	60,7+ *d*	75,6+	82,5	26.5	41,0
18	02,6	48,5+	58,6+	68,8	14,4	24,9
19	17186,9	35,6+	40,4+	53,9	02,2	07,4
20	71,0	21,7+	22,1+	38,5	15789,1	15689,4
21	54,3	07,6+ *d*	02,0+	22,2	75,3	70,8
22	36,3	17191,6+	—	05,3	—	51,8
23	17,6	75,6+	—	15687,5	45,1	31,8
24	17098,1	58,6+	—	69,2	29,2 *d*	10,9
25	—	40,4+	—	49,8	12,4	15589,1
26	56,8	22,1+	—	29,9	15694,5	66,5
27	35,0	02,0+	—	09,1	76,3	—
28	12,4 *d*	17082,0	—	15587,6	56,9	—
29	16989,2	61,0	—	65,0	36,8	—
30	64,9	39,1 *d*	—	42,2	—	—
31	40,1	16,2	—	18,3	15594,7	—
32	14,1	—	—	15493,7	72,2	—
33	16887,6	16968,5	—	68,3 *d*	—	—
34	—	43,5	—	42,1	—	—
35	—	17,4	—	15,1	—	—
36	—	16890,1 *d*	—	—	—	—
37	—	—	—	15359,2	—	—
38	—	34,8	—	30,7	—	—
39	—	—	—	00,1	—	—
40	—	16776,0	—	15269,5	—	—
41	—	44,5	—	38,0	—	—

J''	$\nu_0 = 16888{,}15$ $v' = 9$ $v'' = 2$			$\nu_0 = 17859{,}60$ $v' = 10$ $v'' = 2$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
7	—	16883,1	—	—	—	—
8	—	79,3	16838,2+	—	—	—
9	—	74,6	28,7+	—	—	—
10	16842,4	68,9	18,0+	—	—	—
11	33,6	—	07,2+ *d*	—	—	—
12	23,7	55,4 *d*	16795,0+ *d*	—	—	—
13	13,3 *d*	—	81,7+	—	—	—
14	02,5 *d*	38,2+	68,0+	17770,9	—	—

J''	$\nu_0 = 16\,888{,}15$ $v' = 9$ $v'' = 2$			$\nu_0 = 17\,859{,}60$ $v' = 10$ $v'' = 2$		
	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$
15	16790,4	16828,7+	16753,8+	17758,8	—	—
16	77,6	18,0+	—	45,2 *d*	—	—
17	—	07,2+ *d*	—	31,2	—	17690,9 *d*
18	49,3	16795,0+ *d*	—	16,3 *d*	—	73,4
19	34,2	81,7+	—	00,6 *d*	17745,2 *d*	—
20	17,9	68,0+	—	17683,3	31,2	36,5 *d*
21	01,3	53,8+	—	66,6	16,3 *d*	—
22	16683,6	—	—	48,6 *d*	00,6 *d*	—
23	65,1	22,1	—	29,1	17685,2	—
24	45,6	05,2	—	09,5 *d*	66,6	17551,8
25	—	16687,6	—	17588,8	48,6 *d*	29,1
26	—	—	—	67,2	29,1	05,2
27	16583,1	—	—	44,5 *d*	09,5 *d*	17479,4
28	60,8	—	—	21,4	—	53,0
29	—	—	—	17497,4	17565,8	—
30	—	16587,2	—	72,7	—	17399,3 *d*
31	16488,1	64,8	—	46,7 *d*	—	—
32	62,3	41,3 *d*	—	20,5	—	—
33	—	17,2 *d*	—	17393,3	—	17312,0 *d*
34	—	16492,1	—	65,0	—	—
35	—	67,0	—	—	—	—
36	—	40,1	—	—	—	—

Tabelle 2. Nullinienschema des roten Bandensystems von BeO.

v' \ v''	0	1	2
2	$\nu_0 = 12\,569{,}95$ $\lambda_0 = 7\,953{,}29$ (6)	—	—
3	$\nu_0 = 13\,648{,}43$ $\lambda_0 = 7\,324{,}83$ (3)	$\nu_0 = 12\,184{,}83$ $\lambda_0 = 8\,204{,}67$ (1)	—
4	$\nu_0 = 14\,710{,}85$ $\lambda_0 = 6\,795{,}83$ (1)	$\nu_0 = 13\,246{,}85$ $\lambda_0 = 7\,546{,}89$ (1)	—
5	$\nu_0 = 15\,757{,}50$ $\lambda_0 = 6\,344{,}43$ (3)	$\nu_0 = 14\,294{,}40$ $\lambda_0 = 6\,992{,}82$ (2)	$\nu_0 = 12\,854{,}15$ $\lambda_0 = 7\,777{,}45$ (0)
6	$\nu_0 = 16\,788{,}95$ $\lambda_0 = 5\,954{,}65$ (2)	$\nu_0 = 15\,325{,}05$ $\lambda_0 = 6\,523{,}46$ (4)	$\nu_0 = 13\,885{,}32$ $\lambda_0 = 7\,199{,}87$ (2)
7	—	$\nu_0 = 16\,341{,}15$ $\lambda_0 = 6\,117{,}83$ (3)	$\nu_0 = 14\,900{,}88$ $\lambda_0 = 6\,709{,}16$ (2)
8	—	$\nu_0 = 17\,342{,}25$ $\lambda_0 = 5\,764{,}67$ (2)	$\nu_0 = 15\,901{,}75$ $\lambda_0 = 6\,286{,}88$ (3)
9	—	—	$\nu_0 = 16\,888{,}15$ $\lambda_0 = 5\,919{,}67$ (2)
10	—	—	$\nu_0 = 17\,859{,}60$ $\lambda_0 = 5\,597{,}68$ (2)

Die Wellenzahlen sind auf das Vakuum bezogen, die Wellenlängen auf Luft. Die Zahlen in Klammern geben die relativen Intensitäten der Banden.

Das *Nullinienschema* der Banden gibt Tabelle 2. Die hier angegebenen Zahlen sind in der weiter unten beschriebenen Weise durch Extrapolation erhalten worden. Während die Numerierung der Schwingungsniveaus des unteren Zustandes (v'') völlig eindeutig war, allein schon durch die Analyse der sichtbaren Banden[1]), konnte *für die Schwingungsquanten des oberen Zustandes* (v') *zunächst nur eine relative Numerierung* festgelegt werden. Banden mit kleinerem v' als die beobachteten würden so weit im Ultrarot liegen, daß sie durch die benutzten Platten nicht mehr erfaßt werden konnten. Die dem Nullinienschema und allen folgenden Formeln zugrunde gelegte Numerierung wurde gewählt, weil sie von allen die beste Übereinstimmung ergibt zwischen der beobachteten Intensitätsverteilung (vgl. die im Nullinienschema in Klammern angegebenen Zahlen) und der theoretisch nach dem Franck-Condon-Prinzip aus dem Verlauf der Potentialkurven (s. Fig. 4, S. 590) abgeleiteten. Allerdings muß bemerkt werden, daß die für die relative Intensität der verschiedenen Banden gemachten Angaben nicht allzu genau sind, da durch die starke Variation der Plattenempfindlichkeit mit der Wellenlänge gerade im Rot und Ultrarot die Abschätzung der Intensität sehr erschwert wurde. Es ist deshalb nicht vollkommen ausgeschlossen, daß nach Untersuchung des Spektrums weiter im Ultrarot sich eine Verschiebung der Numerierung der Schwingungsquanten v' ergeben würde.

Λ-Verdoppelung im $^1\Pi$-Zustand. Bekanntlich spalten die Rotationsniveaus eines $^1\Pi$-Zustandes mit steigender Rotation in zwei Niveaus T^a und T^b auf, von denen das eine das Ausgangsniveau für den Q-Zweig, das andere Ausgangsniveau für P- und R-Zweig ist [Λ-Verdoppelung][2]). Diese Aufspaltung der Niveaus bringt es mit sich, daß die Differenzen $R(J) - Q(J)$ und $Q(J+1) - P(J+1)$ nicht übereinstimmen. Wie man leicht übersieht, ist der Unterschied, der sogenannte *Kombinationsdefekt*

$$\varepsilon(J) = [T'^{RP}(J+1) - T'^{Q}(J)] - [T'^{Q}(J+1) - T'^{RP}(J)]$$
$$\sim 2\left(T'^{RP}(J) - T'^{Q}(J)\right) = 2\,(B'^{RP}_v - B'^{Q}_v)\,J(J+1),$$

also gleich dem doppelten Abstand der beiden Niveaus. B'^{RP}_v und B'^{Q}_v entsprechen den effektiven Rotationskonstanten B'_v der beiden Niveaufolgen T^a und T^b.

---

[1]) Vgl. E. Bengtsson, l. c.; J. E. Rosenthal u. F. A. Jenkins, l. c.
[2]) Vgl. W. Weizel, Handb. d. Experimentalphysik, Ergänzungsband I, S. 192ff.

Da bei der Bestimmung von $\varepsilon(J)$ der Meßfehler mehrfach eingeht, hatte die Berechnung dieser Größen im vorliegenden Falle nur bei den am genauesten gemessenen Banden, nämlich den Banden 2—0, 3—0, 4—0, 5—0 und 5—1, Sinn. Die sich für die verschiedenen v' ergebenden Werte $\varepsilon(J)$

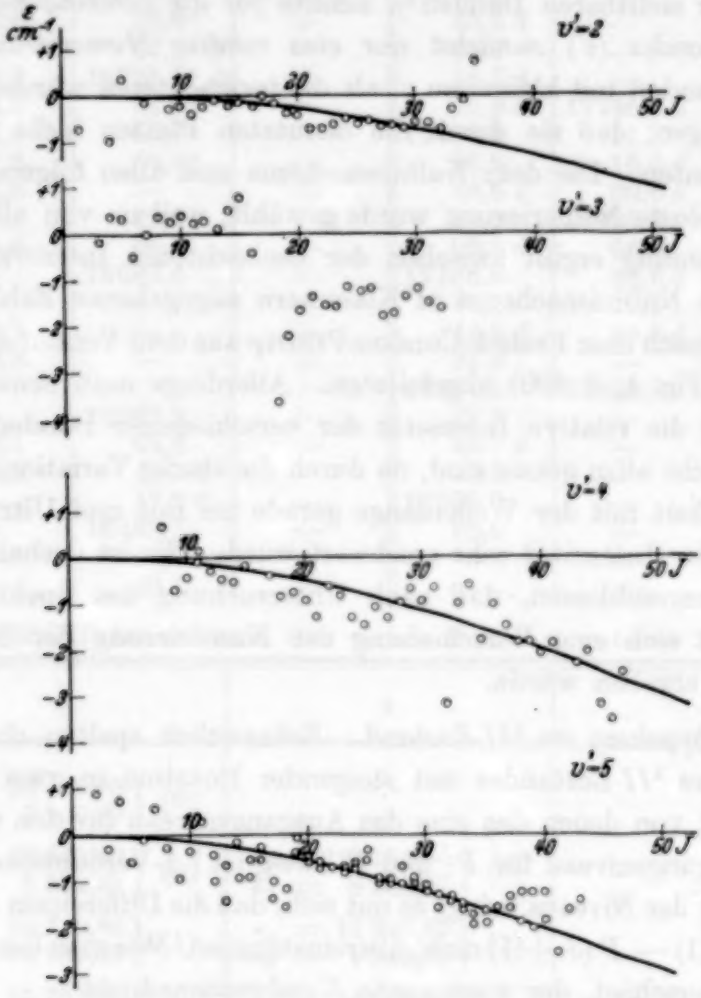


Fig. 2. Kombinationsdefekt ε im $^1\Pi$-Zustand.

sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die für $v' = 2$, 4 und 5 erhaltenen ε-Werte lassen sich, wie man sieht (vgl. die eingezeichneten Kurven) angenähert durch Funktionen von der durch die Theorie geforderten Form

$$\varepsilon(J) = 2\,(B_v'^{RP} - B_v'^{Q})\,J\,(J+1)$$

darstellen, wobei

$$B_2'^{RP} - B_2'^{Q} = -0{,}00040,$$
$$B_4'^{RP} - B_4'^{Q} = -0{,}00057,$$
$$B_5'^{RP} - B_5'^{Q} = -0{,}00063$$

ist.

Ob die unregelmäßige Lage der $\varepsilon(J)$ bei $v' = 3$ auf einer reellen Störung der Rotationsniveaus oder auf einer zufälligen Häufung der Meßfehler beruht, läßt sich nicht entscheiden, da nur die aus einer einzigen Bande erhaltenen Werte vorliegen.

Da $(B_v'^{RP} - B_v'^{Q})$ sich immer negativ ergibt, liegen also die Niveaus, von denen die Linien des Q-Zweiges ihren Ausgang nehmen, jeweils höher als diejenigen, die zu P- und R-Zweig gehören. Nimmt man nun an, daß der untere Zustand des Bandensystems ein $^1\Sigma^+$-Zustand ist, was im letzten Abschnitt näher begründet werden wird, und berücksichtigt ferner, daß positive Rotationsterme nur mit negativen kombinieren und umgekehrt, so folgt, daß *das unterste der Q-Niveaus* des $^1\Pi$-Zustandes ($J = 1$) *ein +-Niveau, das unterste der P R-Niveaus ein —-Niveau ist.* Die Niveaus sind daher nach der von Mulliken und Christy[1]) verwendeten Bezeichnungsweise mit c und d zu bezeichnen, wie in Fig. 3 angegeben. Die bei Mulliken und Christy vorkommende, die Größe der Λ-Verdoppelung charakterisierende Konstante q ist in diesem Falle gleich den obigen Werten $B_v'^{RP} - B_v'^{Q}$.

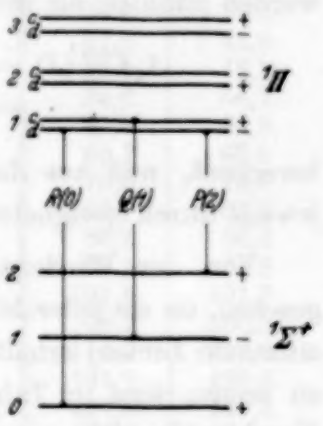


Fig. 3. Schema der Rotationsstruktur des $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergangs von BeO.

Berechnung der Rotations- und Schwingungskonstanten. Wie üblich wurden die *Rotationskonstanten* mit Hilfe der *Kombinationsdifferenzen*

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1) \tag{1}$$

und

$$\Delta_2 F'^{RP}(J) = R(J) - P(J) \tag{2}$$

ermittelt. Es ist dann bekanntlich

$$\Delta_2 F''(J) = 4B''(J+\tfrac{1}{2}) + 8D''(J+\tfrac{1}{2})^3 \tag{3}$$

und

$$\Delta_2 F'^{RP}(J) = 4B'^{RP}(J+\tfrac{1}{2}) + 8D'(J+\tfrac{1}{2})^3. \tag{4}$$

Dabei deutet der Index RP bei B' an, daß es sich hier nicht um die eigentliche Rotationskonstante B' handelt, sondern um die effektive Rotationskonstante B'^{RP} der einen von den beiden Folgen der Rotationsniveaus des $^1\Pi$-Zustandes (vgl. den vorhergehenden Abschnitt). In den meisten Fällen und auch hier reicht jedoch die Genauigkeit der aus den Kom-

[1]) R. S. Mulliken u. A. Christy, Phys. Rev. **38**, 87, 1931.

binationsdifferenzen erhaltenen B-Werte nicht aus, um den Unterschied der effektiven B'-Werte untereinander und gegen den eigentlichen Wert B' erkennen zu lassen. (Wegen der theoretisch zu erwartenden Unterschiede vgl. z. B. die bereits zitierte Arbeit von Mulliken und Christy.) Deshalb kann $B'^{RP} = B'$ gesetzt werden. Da im vorliegenden Falle aber, wenigstens bei den schwächeren Banden, die Linien des Q-Zweiges besser gemessen werden konnten als die vom P- und R-Zweig, wurde außerdem noch

$$\left.\begin{aligned} \Delta_2 F'^{Q}(J) &= Q(J+1) - Q(J-1) + \Delta_2 F''(J) \\ &= 4\,B'^{Q}(J+\tfrac{1}{2}) + 8\,D'(J+\tfrac{1}{2})^3 \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

berechnet, und aus diesen unabhängig B'^{Q} ermittelt. B'_v wurde dann jeweils durch geeignete Mittelbildung aus B'^{RP}_v und B'^{Q}_v erhalten.

Von der Wiedergabe der Kombinationsdifferenzen wurde hier abgesehen, da sie jederzeit aus den Angaben der Tabelle 1 (Wellenzahlen der einzelnen Linien) erhalten werden können. Nur um die Übereinstimmung zu zeigen, sind in Tabelle 3 die aus den Banden mit $v'' = 0$ gebildeten Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F''_0(J)$ zusammengestellt, zusammen mit den von Bengtsson für die 0, 0- und 1, 0-Bande des sichtbaren Systems berechneten Werten.

Aus den Mittelwerten der Kombinationsdifferenzen[1]) wurden die einzelnen B-Werte auf Grund der oben angegebenen Beziehungen (3) und (4) nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Da die Rotationskonstanten D unabhängig nach den bekannten theoretischen Formeln

$$D_v = D_e + \beta\,(v+\tfrac{1}{2}),$$

$$D_e = \frac{-4\,B_e^3}{\omega_e^2},$$

$$\beta = \frac{\alpha^2}{6\,\omega_e} + D_e\left(\frac{8\,\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5\,\alpha}{B_e}\right)$$

erhalten und eingesetzt werden konnten, galt für die B-Werte die Formel

$$B_v = \frac{\Sigma\,(J+\tfrac{1}{2})\cdot\Delta_2 F(J) - 8\,D\,\Sigma\,(J+\tfrac{1}{2})^4}{4\,\Sigma\,(J+\tfrac{1}{2})^2}.$$

---

[1]) Nur bei der Bildung der Mittelwerte für $\Delta_2 F''_2(J)$ wurden Angaben von Rosenthal und Jenkins und von Bengtsson über die sichtbaren Banden mit $v'' = 2$ mitverwendet, da rote Banden mit diesem unteren Niveau nur sehr unzulänglich bekannt sind. Abgesehen davon sind ausschließlich die Kombinationsdifferenzen der roten Banden zugrunde gelegt.

Tabelle 3. $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ für $v'' = 0$.

J	Rotes System					Sichtbares System (nach Bengtsson)	
	2 → 0	3 → 0	4 → 0	5 → 0	6 → 0	0 → 0	1 → 0
1	(9,9)	—	—	—	—	—	—
2	(16,4)	—	—	—	—	—	—
3	(23,2)	—	—	—	—	23,0	—
4	29,3	29,4	—	—	—	29,7	—
5	36,1	36,2	—	—	—	36,2	36,0
6	—	43,4	—	—	—	42,8	42,6
7	49,3	49,4	—	—	—	49,5	49,2
8	—	55,6	—	—	—	56,0	55,7
9	62,4	62,2	(62,9)	—	—	62,5	62,3
10	69,1	68,9	(68,5)	—	—	69,1	69,0
11	75,7	75,7	(74,8)	—	—	75,6	75,5
12	82,1	81,9	(81,5)	—	—	82,1	81,9
13	88,7	88,6	(88,0)	(89,0)	—	88,6	88,4
14	95,0	95,1	(94,9)	95,1	—	95,1	94,8
15	101,4	101,6	(101,2)	(101,9)	—	101,6	101,7
16	108,0	108,0	(107,8)	108,1	—	108,2	108,5
17	114,2	—	(115,0)	114,3	—	114,7	114,8
18	120,9	121,0	(120,5)	121,2	—	121,2	120,8
19	127,5	127,5	127,4	(126,9)	(127,4)	127,8	127,4
20	133,9	134,1	134,2	134,0	(134,5)	134,2	134,1
21	140,3	140,6	140,7	140,5	(140,6)	140,7	140,7
22	146,9	147,1	146,7	146,9	—	147,1	147,0
23	153,4	153,5	153,4	153,7	—	153,5	153,7
24	159,7	159,9	160,2	160,0	—	160,1	160,1
25	166,3	166,5	166,4	166,0	—	166,4	166,5
26	172,8	172,7	172,6	172,9	—	172,8	172,8
27	179,2	179,2	179,6	179,3	(178,8)	179,2	179,1
28	185,5	185,5	185,6	185,6	(186,4)	185,6	185,8
29	192,0	191,9	192,1	192,3	(192,6)	192,0	192,1
30	198 4	198,5	198,7	198,1	(199,0)	198,3	198,2
31	204,9	204,9	(204,4)	204,9	(204,6)	204,8	204,8
32	211,5	211,1	—	211,2	(210,6)	211,1	211,1
33	217,5	217,3	(217,5)	217,4	(218,0)	217,6	217,6
34	223,9	223,7	(223,5)	223,8	(223,5)	223,9	224,0
35	230,1	230,0	(230,9)	230,1	(230,5)	230,1	230,3
36	236,7	236,3	(236,6)	236,5	(237,2)	236,5	236,6
37	—	243,5	(243,0)	242,9	(243,0)	242,8	242,6
38	—	249,5	(248,9)	249,4	—	249,1	249,0
39	255,6	254,9	255,2	255,3	—	255,3	255,4
40	—	260,8	261,2	—	—	261,6	261,4
41	—	267,4	267,2	—	—	267,8	267,8
42	—	273,9	274,1	—	—	274,0	274,0
43	—	280,3	—	—	—	280,3	279,8
44	—	286,8	286,2	—	—	286,5	286,5
45	—	292,6	292,6	—	—	292,5	292,6
46	—	298,8	298,7	—	—	298,8	298,6
47	—	305,0	304,9	—	—	305,0	304,6
48	—	311,3	311,4	—	—	311,1	311,1
49	—	—	317,5	—	—	317,3	317,0
50	—	—	323,2	—	—	323,3	323,2
51	—	—	329,4	—	—	329,3	—
52	—	—	335,6	—	—	335,5	—

Die Werte in Klammern wurden bei der Berechnung der Mittelwerte nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe dieser Formeln wurden die Rotationskonstanten durch sukzessive Approximation erhalten, die nach zwei Schritten konvergierte[1]).

In Tabelle 4 sind die so erhaltenen Werte B_v'', B_v', D_v'' und D_v' zusammengestellt.

Tabelle 4. Rotationskonstanten.

v	B_v''	B_v'	D_v''	D_v'
0	1,6418	—	$-8{,}16 \cdot 10^{-6}$	—
1	1,6233	—	$-8{,}17$	—
2	1,6040	1,3105	$-8{,}18$	$-7{,}68 \cdot 10^{-6}$
3	—	1,2948	—	$-7{,}66$
4	—	1,2791	—	$-7{,}65$
5	—	1,2634	—	$-7{,}63$
6	—	1,2484	—	$-7{,}62$
7	—	1,2324	—	$-7{,}60$
8	—	1,2186	—	$-7{,}58$
9	—	1,2020	—	$-7{,}57$
10	—	1,1889	—	$-7{,}55$

Die B-Werte können wiedergegeben werden durch die Formeln:

$$B_v'' = 1{,}6514 - 0{,}0189\,(v'' + \tfrac{1}{2}),$$
$$B_v' = 1{,}3503 - 0{,}01607\,(v' + \tfrac{1}{2}) + 0{,}000056\,(v' + \tfrac{1}{2})^2.$$

Für die erhaltenen D-Werte gilt:

$$D_v'' = -8{,}16 \cdot 10^{-6} - 0{,}0064 \cdot 10^{-6}\,(v'' + \tfrac{1}{2}),$$
$$D_v' = -7{,}72 \cdot 10^{-6} + 0{,}0156 \cdot 10^{-6}\,(v' + \tfrac{1}{2}).$$

Die Werte B_v' sind wesentlich kleiner als die Werte B_v'' und demnach ist das *Trägheitsmoment I des Moleküls* (vgl. Tabelle 5, S. 588) *im angeregten Zustand* ($^1\Pi$) *wesentlich größer als im Grundzustand* ($^1\Sigma$). Dies ist der Grund für die weite Struktur der Banden.

Mit Hilfe der so gewonnenen genauen Werte für die Rotationskonstanten wurden die ersten Linien der Q-Zweige extrapoliert. Aus den erhaltenen Werten für $Q\,(0)$, die ausfallenden Linien entsprechen, wurden die in Tabelle 2 angegebenen Nullinien nach der Formel[2])

$$\nu_0\,(v'v'') = Q\,(0) + B_v' - \tfrac{1}{4}\,(B_v' - B_v'')$$

[1]) Für die Schwingungskonstanten ω_e und $\omega_e x_e$ wurden dabei vorläufige Werte verwendet. Die Nachprüfung mit den später erhaltenen genauen Werten der Schwingungskonstanten ergab aber keine Änderung der Rotationskonstanten.

[2]) Diese Formel ergibt sich für den vorliegenden Fall nach W. Weizel, l. c. S. 186.

berechnet. Als *Nullinienformel* ergibt sich

$$\nu_0\,(v'\,v'') = 10542{,}91 + 1127{,}771\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 8{,}4007\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}03913\,(v' + \tfrac{1}{2})^3 - 1486{,}87\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 11{,}70\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \quad (6)$$

Die Abweichungen der Werte der Tabelle 2 von dieser Formel sind sämtlich kleiner als 0,5 cm^{-1}, bei den gut gemessenen Banden gewöhnlich viel kleiner.

Die in diesen Formeln enthaltenen Molekülkonstanten sind in Tabelle 5 (S. 588), aufgeführt.

Kombinationsbandensystem $^1\Sigma^* \rightarrow {}^1\Pi$. Es liegt nahe, nach einem Bandensystem zu suchen, das dem Übergang zwischen dem *oberen* Zustand der sichtbaren Banden $^1\Sigma$ (im folgenden $^1\Sigma^*$ genannt zum Unterschied vom Grundzustand $^1\Sigma$) und dem oberen Zustand der roten Banden $^1\Pi$ entspricht. Die Nullinienformel für dieses System müßte lauten:

$$\nu_0\,(v'v'') = 10711{,}14 + 1370{,}81\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 7{,}76\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 1127{,}771\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 8{,}4007\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2 - 0{,}03913\,(v'' + \tfrac{1}{2})^3.$$

[Die Schwingungskonstanten des oberen Niveaus sind der Arbeit von Rosenthal und Jenkins[1]) entnommen.] Wie man leicht übersieht, wären eine Reihe von Banden dieses Systems im photographisch zugänglichen Ultrarot zu erwarten. Aus dem Verlauf der Potentialkurven der beiden beteiligten Elektronenzustände (vgl. Fig. 4, S. 590) folgt nach dem Franck-Condon-Prinzip, daß die intensivsten Banden dieses Systems, die Banden 1,0 ($\nu_0 = 12088\ cm^{-1}$), 4,1 ($\nu_0 = 15050\ cm^{-1}$) und 5,1 ($\nu_0 = 16343\ cm^{-1}$) sein müßten. Außerdem müßten die Banden, da $B' < B''$, nach Violett abschattiert sein.

Auf den Aufnahmen des roten BeO-Spektrums lassen sich nun eine Reihe schwacher Linien finden, die genau da liegen, wo nach der Berechnung Linien des Kombinationssystems $^1\Sigma^* \rightarrow {}^1\Pi$ zu erwarten wären. Die Anzahl dieser Linien ist sicher größer als man für Zufallstreffer erwarten sollte. Sie ist aber bei weitem nicht so groß, daß an eine Analyse und unabhängige Berechnung der Konstanten der beteiligten Elektronenzustände gedacht werden könnte. Man kann nur sagen, daß das $^1\Sigma^* \rightarrow {}^1\Pi$-System zwar sicher auftritt, aber nur mit sehr viel geringerer Intensität als etwa das rote $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-System.

Versuch einer Deutung des ultravioletten Bandensystems. Wie oben erwähnt, ist noch ein im Ultraviolett gelegenes Bandensystem von BeO bekannt[2]). Bei diesem System sind die Differenzen $\Delta G''_{1/2} = 1116\ cm^{-1}$, $\Delta G''_{3/2} = 1097\ cm^{-1}$ und $\Delta G''_{5/2} = 1084\ cm^{-1}$ den ersten drei Schwingungsquanten des zu den roten Banden gehörigen $^1\Pi$-Zustandes $\Delta G_{1/2} = 1111\ cm^{-1}$, $\Delta G_{3/2} = 1095\ cm^{-1}$ und $\Delta G_{5/2} = 1078\ cm^{-1}$ extrapoliert nach Formel (6) auffallend ähnlich. Es liegt deshalb nahe, anzunehmen, daß der untere Zustand der *ultravioletten* Banden eben dieser $^1\Pi$-Zustand ist. Da nur Kanten, nicht Nullinien gemessen sind, kann man keine bessere Übereinstimmung der Schwingungsquanten erwarten.

---

[1]) J. E. Rosenthal u. F. A. Jenkins, l. c.
[2]) E. Bengtsson, l. c.

Die Richtigkeit der Identifizierung des unteren Zustandes vorausgesetzt, kann man nun, obwohl noch keine Feinstrukturanalyse der ultravioletten Banden vorliegt, auch eine Aussage über die Art des oberen Zustandes dieses Systems machen. Nach den Beobachtungen von Bengtsson zeigen die Banden bei oberflächlicher Betrachtung dieselbe Struktur wie die sichtbaren Banden ($^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$), die nur aus einfachen P- und R-Zweigen bestehen. Daraus folgt, daß der obere Zustand ein $^1\Pi$-Zustand ist; denn nur bei Kombination eines solchen mit dem unteren Zustand ($^1\Pi$) können die Q-Zweige so wenig intensiv sein, daß sie gegen die P- und R-Zweige vollständig zurücktreten.

Die Konstanten des BeO-Moleküls. In Tabelle 5 sind die verschiedenen Konstanten des BeO-Moleküls zusammengestellt. (Die Bezeichnungen sind die in der Spektroskopie allgemein gebräuchlichen; vgl. z. B. W. Weizel, l. c.). Die für den $^1\Sigma$- und den $^1\Pi$-Zustand angegebenen Werte sind durch die in dieser Arbeit gegebene Analyse der roten Banden gewonnen. Die Konstanten des $^1\Sigma^*$-Zustandes entstammen der Arbeit von Rosenthal und Jenkins (l. c.) über die sichtbaren Banden.

Was über den $^1\Pi^*$-Zustand ausgesagt wird, ist aus den Angaben von Bengtsson (l. c.) über die ultravioletten Banden unter Zugrundelegung der hier gegebenen Deutung dieses Systems abgeleitet. Anregungsenergie und Schwingungskonstanten sind aus der Kantenformel erhalten. Die Tatsache, daß $B_e(^1\Pi^*) < B_e(^1\Pi)$ ist, daß also Trägheitsmoment und Kernabstand im oberen $^1\Pi$-Zustand noch größer sind als im unteren, ergibt sich daraus, daß die Banden nach Rot abschattiert sind.

Tabelle 5. Konstanten des BeO-Moleküls.

Term		$^1\Sigma$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^*$	$^1\Pi^*$
A_e	cm^{-1}	0	10542,91	21254,05	42442
	Volt		1,301	2,622	5,2
$D_0 \sim D_e$ (Diss. W.)	cm^{-1}	47000	38000	61000	
	Volt	5,8	4,7	7,5	
ω_e	cm^{-1}	1486,87	1127,771	1370,81	1006
$\omega_e x_e$	cm^{-1}	11,70	8,4007	7,76	10
$\omega_e y_e$	cm^{-1}	—	+ 0,03913	—	—
B_e	cm^{-1}	1,6514	1,3503	1,5771	< 1,35
α_e	cm^{-1}	0,0189	0,01607	0,016	—
γ_e	cm^{-1}	—	+ 0,000056	—	—
D_e (Rot. Konst.)	cm^{-1}	$-8{,}16 \cdot 10^{-6}$	$-7{,}72 \cdot 10^{-6}$	$-8{,}44 \cdot 10^{-6}$	—
β_e	cm^{-1}	$-0{,}0064 \cdot 10^{-6}$	$+0{,}0156 \cdot 10^{-6}$	$+0{,}03 \cdot 10^{-6}$	—
I_e	g cm^2	$16{,}725 \cdot 10^{-40}$	$20{,}003 \cdot 10^{-40}$	$17{,}516 \cdot 10^{-40}$	$> 20 \cdot 10^{-40}$
r_e	cm	$1{,}3272 \cdot 10^{-8}$	$1{,}4677 \cdot 10^{-8}$	$1{,}3581 \cdot 10^{-8}$	$> 1{,}47 \cdot 10^{-8}$

Die *Dissoziationswärmen.* $D_e \sim D_0$ sind nach der Methode von Birge und Sponer durch lineare Extrapolation der Schwingungsquanten erhalten[1]). (Auch im $^1\Pi$-Zustand, wo an und für sich die Größe $\omega_e y_e$ bekannt gewesen wäre, konnten nur die Glieder bis $\omega_e x_e$ berücksichtigt werden, weil sonst die Summe der Schwingungsquanten nicht konvergierte. Ganz entsprechend verschwindet übrigens auch die Rotationskonstante B_v des $^1\Pi$-Zustandes bei Berücksichtigung des Gliedes mit γ nur für imaginäre Werte des Schwingungsquants v.)

Elektronenkonfiguration der Molekülterme des BeO und deren Zuordnung zu den Termen der getrennten Atome. In Tabelle 6 sind die Elektronenkonfigurationen, die nach dem Mulliken-Hundschen *Aufbauprinzip* der Moleküle den Elektronentermen von BeO wahrscheinlich zuzuschreiben sind, zusammengestellt. Dabei sind nicht äquivalente σ- bzw. π-Elektronen nach Mulliken[2]) durch die Buchstaben w, x, y, z bzw. ky, kz unterschieden. Die Reihenfolge in dem Schema von links nach rechts entspricht wie üblich geringer werdender Bindungsfestigkeit.

Tabelle 6.

Elektronenkonfiguration der bekannten Zustände des BeO-Moleküls.

Term	$kz\sigma$	$ky\sigma$	$z\sigma$	$y\sigma$	$w\pi$	$x\sigma$
$^1\Sigma$	2	2	2	2	4	—
$^1\Pi$	2	2	2	2	3	1
$^1\Sigma^*$	2	2	2	1	4	1
$^1\Pi^*$	2	2	2	1	3	2

Nach den hier gegebenen Elektronenkonfigurationen befinden sich bei den beiden $^1\Sigma$-Zuständen alle Elektronen in abgeschlossenen Schalen. Es muß sich daher um $^1\Sigma^+$-Zustände handeln. $^1\Sigma^-$-Zustände können sich nur ergeben (vgl. z. B. Mulliken, l. c.), wenn sich zwei (oder eine gerade Anzahl) π-Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen befinden. Selbst wenn man annimmt, daß die in Tabelle 6 gegebenen Elektronenkonfigurationen nicht richtig sind, scheint es nahezu unmöglich, Konfigurationen zu finden, die für die beiden (miteinander kombinierenden) $^1\Sigma$-Zustände $^1\Sigma^-$ ergäben. Die früher gemachte Annahme, daß es sich bei dem *Grundzustand um* $^1\Sigma^+$ handelt, muß also als die weitaus wahrscheinlichste gelten und wurde deshalb den obigen Betrachtungen zugrundegelegt.

[1]) Bekanntlich erhält man aber in Fällen, wo es sich wie hier um lange Extrapolationen handelt, nur sehr ungenaue Werte von D.

[2]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 1, 1932.

Es wurde hier als das nächstliegende und wahrscheinlichste immer angenommen, daß der tiefste beobachtete Zustand von BeO, $(\sigma^2\pi^4)\,{}^1\Sigma$, der Grundzustand des Moleküls sei. Bei C_2 dagegen, das ja die gleiche Anzahl von Elektronen (12) hat wie BeO, nimmt man allgemein an, daß ein ${}^3\Pi$-Zustand, nämlich der untere Zustand der Swanbanden $(\sigma\pi^3\sigma)\,{}^3\Pi$ der Grundzustand sei. Natürlich wäre es möglich, daß bei einem der beiden Moleküle noch ein tieferer Elektronenzustand gefunden würde, und daß

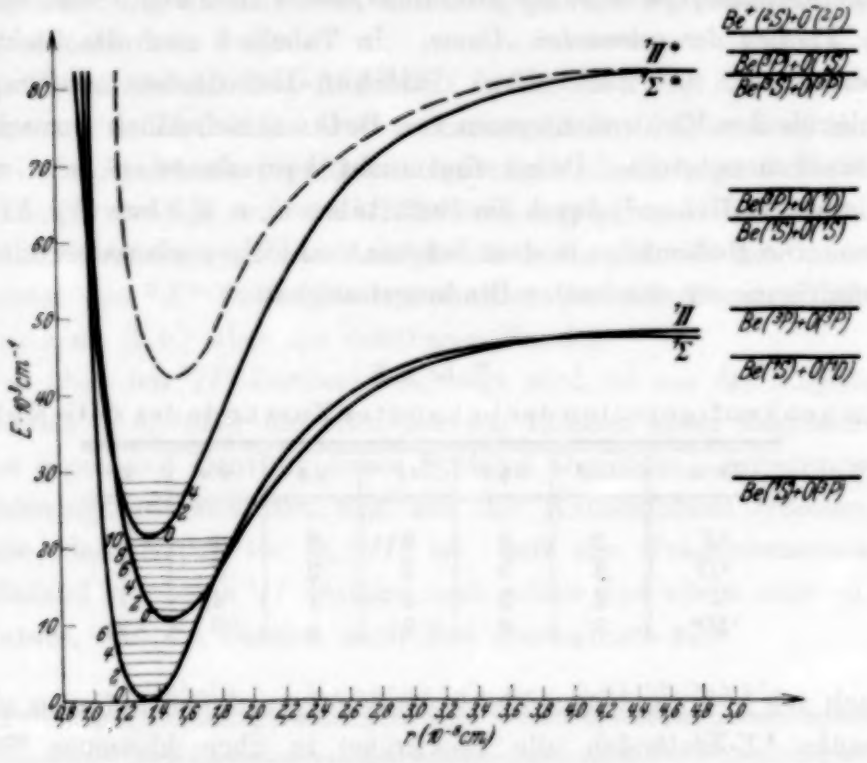


Fig. 4. Potentialkurven der bekannten Elektronenzustände von BeO und Elektronenterme der getrennten Atome.

die Grundzustände beider Moleküle doch gleich sind. Jedoch ist, obwohl die Elektronenkonfigurationen bei beiden Molekülen identisch sind, gar nicht zu erwarten, daß auch die relative Lage der Terme gleich ist. Denn da C_2 aus gleichen, BeO aber aus ziemlich verschiedenen Kernen besteht, ist die Bindungsfestigkeit entsprechender Schalen bei beiden Molekülen sicher verschieden groß.

Mulliken (l. c.) nimmt an, daß bei C_2 der (nicht beobachtete) $(\sigma^2\pi^4)\,{}^1\Sigma$-Term nur 0,1 Volt unter dem $(\sigma\pi^3\sigma)\,{}^1\Pi$-Term liegt, daß also hier die Bindungsfestigkeiten der $w\pi$- und der $x\sigma$-Schale nahezu gleich sind. Bei BeO dagegen liegt, wie aus der Analyse der roten Banden hervorgeht, der $(\sigma\pi^3\sigma)\,{}^1\Pi$-

Term 1,3 Volt über dem $(\sigma^2\pi^4)\,{}^1\Sigma$-Term, die Bindungsfestigkeit der beiden Schalen $w\pi$ und $x\sigma$ ist also ziemlich verschieden.

In Fig. 4 sind die nach Morse berechneten Potentialkurven für die verschiedenen Molekülzustände zusammen mit den Termen der getrennten Atome aufgetragen. Da die Dissoziationswärmen nur sehr ungenau bekannt sind (vgl. S. 589), stellen die Kurven, besonders in einiger Entfernung vom Minimum, den Potentialverlauf nur sehr näherungsweise dar. Man darf wohl annehmen, daß die Kurven für den ${}^1\Sigma$- und den ${}^1\Pi$-Zustand einander nicht zweimal schneiden, sondern zusammenlaufen. (Die oberste Potentialkurve, die den ${}^1\Pi^*$-Zustand darstellt, ist nur gestrichelt angegeben, weil keine genaueren Daten darüber vorliegen.)

Die relative Lage der Terme der getrennten Atome und der des Moleküls, wie sie in Fig. 4 gegeben ist, entspricht der Annahme, daß der Grundzustand ${}^1\Sigma$ von BeO entweder in Be $({}^1S)$ + O $({}^1D)$ oder in Be $({}^3P)$ + O $({}^3P)$[1]) dissoziiert. Diese beiden Zustände sind die niedrigsten Terme der getrennten Atome, die bei Zusammenführung den ${}^1\Sigma$-Grundzustand von BeO ergeben können. [*Normales* Beryllium und *normaler* Sauerstoff, d. h. Be $({}^1S)$ + O $({}^3P)$ können bei Zusammenführung keinen Singulettzustand ergeben und kommen deshalb, ebenso wie Be $({}^3P)$ + O $({}^1D)$ und Be $({}^3P)$ + O $({}^1S)$ nicht als Dissoziationsprodukte für einen der bekannten (Singulett-) Zustände von BeO in Betracht.) Zu *welchem* der beiden in Frage kommenden Atomterme, nämlich zu Be $({}^1S)$ + O $({}^1D)$ oder zu Be $({}^3P)$ + O $({}^3P)$ der Grundzustand von BeO bei der Dissoziation führt, ist allein aus dem Verlauf der Potentialkurven nicht zu entscheiden. Legt man dagegen die Forderung zugrunde, daß Terme gleicher Rasse sich nicht überschneiden, so muß dem Grundzustand $({}^1\Sigma)$ und auch dem ersten angeregten Zustand $({}^1\Pi)$ des Moleküls der Term der getrennten Atome Be $({}^1S)$ + O $({}^1D)$ zugeordnet werden, da hieraus bei Zusammenführung der Atome ein ${}^1\Sigma$- und ein ${}^1\Pi$-Term entstehen kann.

Als Dissoziationsprodukte des Moleküls im ${}^1\Sigma^*$- und vielleicht auch im ${}^1\Pi^*$-Zustand sind nach dem Verlauf der Potentialkurven Be $({}^3S)$ + O $({}^3P)$[2]) und Be^+ $({}^2S)$ + O^- $({}^2P)$ ungefähr gleich wahrscheinlich[3]). [Bei der Berechnung der relativen Lage des Terms Be^+ $({}^2S)$ + O^- $({}^2P)$ ist der ziemlich

[1]) Diese Zuordnung wurde früher bereits von G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929 angenommen.

[2]) Vgl. G. Herzberg, l. c.

[3]) Will man allerdings ohne Überschneidung von Termen gleicher Rasse zuordnen, so kommen als Dissoziationsprodukte von BeO $({}^1\Sigma^*)$ nur Be $({}^3P)$ + O $({}^3P)$ in Betracht. Dies ist aber nach dem Verlauf der Schwingungsquanten sehr unwahrscheinlich.

niedrige Wert 17650 cm^{-1} für die Elektronenaffinität von Sauerstoff nach Mayer und Mc C. Maltbie[1]) zugrundegelegt. Nimmt man hierfür einen höheren Wert an, dann liegt $Be^+ (^2S) + O^- (^2P)$ unter $Be (^3S) + O (^3P)$.]

Für die Annahme, daß der $^1\Sigma^+$-Zustand in die Ionen $Be^+ (^2S) + O^- (^2P)$ dissoziiert, daß in diesem Zustand also Ionenbindung mitwirkt, spricht die Tatsache, daß hier die Dissoziationswärme $D (^1\Sigma^+)$ (vgl. Tabelle 5) größer ist als im Grundzustand, obwohl die Elektronenkonfiguration geringere Bindungsfestigkeit erwarten lassen würde. Wegen der bereits erwähnten Ungenauigkeit der berechneten Dissoziationswärmen können hier jedoch keine ganz sicheren Aussagen gemacht werden.

Die ersten Vorversuche zu dieser Arbeit wurden im H. H. Wills Physical Laboratory der Universität Bristol gemacht. Dem Leiter dieses Instituts, Herrn Prof. A. M. Tyndall, möchte ich auch an dieser Stelle für die freundliche Aufnahme meinen aufrichtigsten Dank sagen.

Die Arbeit selbst wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Rau bin ich herzlichsten Dank schuldig für sein stetes förderndes Interesse und die freundliche Bereitstellung der Institutsmittel.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. A. Walther, Darmstadt, für die Erlaubnis, die notwendigen Rechnungen an den Maschinen seines Instituts auszuführen.

Der für die Messungen benutzte Komparator wurde dem Darmstädter Institut von der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt gestiftet, wofür ihr auch hier bestens gedankt sei.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juni 1933.

---

[1]) Joseph E. Mayer u. Margaret Mc C. Maltbie, ZS. f. Phys. **75**, 748, 1932.

Über die elektrische Diffusion der Ionen in Gasen bipolarer Beladung.

Von **N. Wolodkewitsch** in Frankfurt a. M.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1933.)

Es wird gezeigt, daß man bei bipolarer, homogener Beladung des Gases die zeitliche Änderung der Ladungsdichte durch dieselbe Formel wie bei unipolarer Beladung darstellen kann. Die effektive Beweglichkeit erhält bei bipolarer Beladung denselben mathematischen Sinn wie bei unipolarer Beladung. Es werden Versuche beschrieben, welche mit der Theorie übereinstimmen.

a) Einleitung. Unter der Annahme, daß im Gas Ionen *nur einer konstanten Beweglichkeit und nur eines Vorzeichens* vorhanden sind, hat Townsend eine Gleichung abgeleitet, welche die zeitliche Änderung der Ladungsdichte in einem Punkt, der mit dem bewegten Ion verbunden ist, zu errechnen gestattet[1]). Diese Wanderung der Ionen, soweit sie ausschließlich auf elektrostatischer Abstoßung beruht, und die damit hervorgerufene zeitliche Änderung der Ladungsdichte bezeichneten wir nach einem Vorschlag von Dessauer als „elektrische Diffusion"[2]).

Bei unipolarer, homogener Beladung des Gases und unter der Annahme beliebig vieler vorhandener variabler Ionenbeweglichkeiten hat der Autor die elektrische Diffusion theoretisch und experimentell untersucht und die Ergebnisse in einer kürzlich publizierten Arbeit zusammengefaßt[3]). Nach Abschluß dieser Untersuchungen hat der Verfasser bemerkt, daß man die abgeleiteten Gleichungen auch im Falle bipolarer Beladung verwenden kann. In der vorliegenden Arbeit wird eine Verallgemeinerung der Untersuchungen über elektrische Diffusion der Ionen mitgeteilt. Es wird hauptsächlich der Fall homogener Verteilung der Ladungsdichte besprochen werden.

Wir bezeichnen bei bipolarer Beladung des Gases mit *„Grundvorzeichen"* das Vorzeichen, dessen Raumladungsdichte überwiegt. Das andere bezeichnen wir als *„Beimischungsvorzeichen"*. Die Wanderung der Ionen bei bipolarer Beladung entsteht infolge der elektrostatischen Abstoßungs- bzw. Anziehungskräfte.

---

[1]) J. S. Townsend, Phil. Mag. (5) **45**, 471, 1898; Handb. d. Rad. I, S. 117.

[2]) Fr. Dessauer, Zehn Jahre Forschung auf dem physikalisch-medizinischen Grenzgebiet, S. 66. Leipzig, Verlag G. Thieme, 1931.

[3]) N. Wolodkewitsch, Untersuchungen über die „elektrische Diffusion" der Ionen in Gasen unipolarer Beladung. Ann. d. Phys. (5) **16**, Heft 4, 1933. Siehe auch N. Wolodkewitsch, Über die „elektrische Diffusion" der Ionen in unipolar beladenen Gasen. ZS. f. Phys. **75**, 680, 1932.

b) Grundgleichung im Falle unipolarer Beladung. Es wird angenommen, daß sich in einem Gas der Dielektrizitätskonstanten ε eine Ionenwolke von Ionen nur eines Vorzeichens und n verschiedener Beweglichkeiten $u_1 \ldots u_i \ldots u_n$ befindet. Wir bezeichnen mit $\varrho_1 \ldots \varrho_i \ldots \varrho_n$ die partiellen Ladungsdichten (in elst. Einh.) im Punkt (x, y, z) und mit X, Y, Z die Komponenten der Feldstärke, welche infolge der Raumladung entsteht. Die Geschwindigkeitskomponenten eines Ions der Gruppe i betragen:

$$(v_i)_x = X u_i, \quad (v_i)_y = Y u_i, \quad (v_i)_z = Z u_i. \tag{1}$$

Wir nehmen jetzt an, daß ein Parallelepiped mit den Kanten Δx, Δy, Δz sich mit Ionen der Gruppe i so bewegt, daß die Geschwindigkeiten der Ecken des Parallelepipeds dieselben sind wie die Geschwindigkeiten der dort sich befindenden Ionen der Gruppe i[1]). Nach einer Zeit δt erhält z. B. die Kantenlänge Δx dabei einen Zuwachs:

$$\left[(v_i)_x + \frac{\partial (v_i)_x}{\partial x} \Delta x\right] \delta t - (v_i)_x \, \delta t = \frac{\partial X}{\partial x} u_i \, \delta t \, \Delta x.$$

Der Zuwachs des Volumens $V = \Delta x \, \Delta y \, \Delta z$ in der X-Richtung beträgt

$$\delta V_x = \frac{\partial X}{\partial x} u_i \, \delta t \, \Delta x \cdot \Delta y \, \Delta z.$$

Der Gesamtzuwachs des Volumens ist:

$$\delta V = \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right) u_i \, \delta t \, \Delta x \, \Delta y \, \Delta z$$

oder

$$\frac{\delta V}{V} = \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right) u_i \, \delta t.$$

Unter Berücksichtigung der Poissonschen Formel erhalten wir:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{4\pi}{\varepsilon} \varrho \, u_i \, \delta t, \tag{2}$$

wobei ϱ die Gesamtladungsdichte im Punkt (x, y, z) bedeutet:

$$\varrho = \Sigma \varrho_i. \tag{3}$$

[1]) In seiner eben erwähnten Arbeit hat der Verfasser bei der Ableitung der Grundgleichung [c), 1] ein im Raume feststehendes Parallelepiped betrachtet. Diesmal ist angenommen, daß das Parallelepiped sich mit den Ionen bewegt, damit die Bedingungen an der infolge der Diffusion bewegten Grenze der Wolke betrachtet werden können.

Infolge der beschriebenen Bewegung des Parallelepipeds befindet sich in einem Volumen V bzw. $V + \delta V$ dieselbe Ladung E_i der Gruppe i:

$$E_i = \varrho_i V = (\varrho_i + \delta \varrho_i)(V + \delta V),$$

woraus folgt:

$$\frac{\delta \varrho_i}{\varrho_i} = -\frac{\delta V}{V}$$

und nach (2):

$$\frac{\delta \varrho_i}{\delta t} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \varrho \varrho_i u_i. \tag{4}$$

Nach dieser Grundgleichung ändert sich die partielle Ladungsdichte der Gruppe i in einem Punkt, *der sich mit einem Ion dieser Gruppe bewegt*. Dabei werden die Ionen anderer Gruppen infolge anderer Beweglichkeiten dauernd in das und aus dem Parallelepiped hinein- bzw. herauswandern. In jedem Augenblick erhält die Gesamtladungsdichte ϱ einen Wert, der der Anzahl der sich in diesem Augenblick im Parallelepiped befindenden Ionen aller Gruppen entspricht.

Wenn im Gas nur eine Ionengruppe von der Beweglichkeit u vorhanden ist, wird $\varrho_i = \varrho$, und wir erhalten aus (4) bei $\varepsilon = 1$ die Gleichung, welche Townsend unter seinen Bedingungen gefunden hat:

$$\frac{\delta \varrho}{\delta t} = -4\pi \varrho^2 u. \tag{4a}$$

Wir nehmen jetzt an, daß die partiellen Ladungsdichten im Anfang ($t = 0$) *homogen* sind. In diesem Falle wird $\varrho = \Sigma \varrho_i$ ebenfalls homogen. Daraus folgt nach (4), daß in allen Punkten der Wolke der Quotient $\delta \varrho_i / \delta t$ denselben Wert hat. Das bedeutet, *daß abgesehen vom Rande der Wolke die homogene Verteilung der partiellen Ladungsdichten und die homogene Verteilung der Gesamtladungsdichte mit fortschreitender Zeit beibehalten werden.*

Wir betrachten z. B. eine Ionenwolke W von drei Ionengruppen mit den Beweglichkeiten $u_3 > u_2 > u_1$. Im Anfang sind die drei Gruppen in der ganzen Wolke, die mit der ausgezogenen Linie A bezeichnet ist, homogen verteilt. In einem Grenzpunkt B haben die Ionen dieser drei Gruppen drei verschiedene Geschwindigkeiten $v_3 > v_2 > v_1$. Infolgedessen werden nach einer gewissen Zeit diese Randionen drei verschiedene Punkte erreichen. Wenn man alle Randionen betrachtet, so ergeben sich drei Ionenfronten F_3, F_2 und F_1. Zwischen F_3 und F_2 befinden sich Ionen nur der dritten beweglichsten Gruppe, hinter der Front F_2 Ionen

der dritten und zweiten Gruppe, und hinter der Front F_1 sind alle Ionengruppen vorhanden. Es entstehen also zwei Schichten F_3F_2 und F_2F_1. Die äußerste Schicht wird dauernd durch die Ionen der dritten Gruppe aus der vorhergehenden Schicht gespeist und wird immer breiter, ebenso die Schicht F_2F_1. Hinter der Front F_1 der *unbeweglichsten* Gruppe sind dauernd *alle* Gruppen vorhanden, und nach obigen Überlegungen wird hier die homogene Verteilung nicht gestört. Die Übergangszone F_1F_3 wird desto schmaler, je weniger sich die größte und die kleinste Beweglichkeit voneinander unterscheiden. Bei nur einer Ionengruppe bleibt die homogene Verteilung während der Diffusion in der ganzen Wolke bestehen.

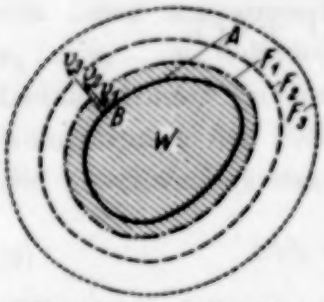


Fig. 1. Schema der Ausbreitung einer Ionenwolke unipolarer Beladung.

c) Die Grundgleichung im Falle bipolarer Beladung. Wenn im Gas außerdem noch Ionen eines anderen Vorzeichens vorhanden sind, welches wir als Beimischungsvorzeichen bezeichneten, so wird im allgemeinen ebenfalls eine Raumladung und elektrische Diffusion vorhanden sein. Außerdem findet Wiedervereinigung statt. Wir bezeichnen die Änderung der partiellen Ladungsdichte während der Zeit δt infolge der elektrischen Diffusion mit $(\delta \varrho_i)_e$ und infolge der Wiedervereinigung mit $(\delta \varrho_i)_w$. Es ergibt sich also die Gesamtänderung der Ladungsdichte ϱ_i:

$$\delta \varrho_i = (\delta \varrho_i)_e + (\delta \varrho_i)_w. \tag{5}$$

Bei unipolarer Beladung ist $(\delta \varrho_i)_w = 0$, so daß die Gleichung (5) in (4) übergeht.

Setzen wir nun fest, daß *die Beweglichkeit und die Ladungsdichte positiver Ionen positiv und die der negativen Ionen negativ sind*, so ergibt sich auf Grund ähnlicher Überlegungen, die zur Gleichung (4) führten, daß diese Gleichung für die Berechnung des Gliedes $(\delta \varrho_i)_e$ in (5) für Ionen beider Vorzeichen in einer bipolaren Ionenmischung gültig ist. Daraus folgt also für positive und negative Ionengruppen:

$$\delta \varrho_i = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \varrho \varrho_i u_i \delta t + (\delta \varrho_i)_w, \tag{5a}$$

wobei

$$\varrho = \Sigma \varrho_i \tag{3a}$$

ist. Die Änderung der Ladungsdichte ϱ_i in einem Punkt, der sich mit dem gewählten Ion der Gruppe i bewegt, verläuft nach Gleichung (5a). Dabei

ist allgemein die Verteilung der Ladungsdichte nicht homogen. Wenn man die homogene Verteilung annimmt, erhält das erste und ebenso das zweite Glied in dem rechten Teil der Gleichung (5a) in allen Punkten, in welchen alle Ionengruppen vorhanden sind, denselben Wert. Daraus folgt, *daß auch bei bipolarer Beladung die homogene Verteilung in dem Raum, in dem alle Ionengruppen vorhanden sind, mit fortschreitender Zeit beibehalten wird.*

Bei einem Überschuß von positiver bzw. negativer Ladung ist die Gesamtladungsdichte positiv bzw. negativ. Das Produkt $\varrho_i u_i$ ist für beide Ionenvorzeichen positiv, so daß bei positivem ϱ das Glied $(\delta \varrho_i)_e$ für alle Gruppen negativ ist. Das bedeutet, daß in diesem Falle sich die positiven Gruppen zerstreuen und die negativen komprimiert werden. Bei negativer Gesamtladungsdichte ist das Bild umgekehrt.

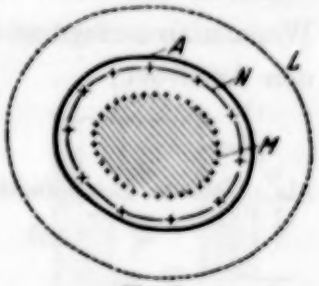


Fig. 2.
Schema einer Ionenwolke bipolarer Beladung nach Ablauf einer gewissen Zeit.

Die Ionen des Beimischungsvorzeichens werden also in die Wolke eingesaugt. Hier wird die Front der beweglichsten Beimischungsgruppe die innerste. Die Fig. 2 zeigt schematisch die Verteilung der Ionengruppen bei bipolarer Beladung nach Ablauf einer gewissen Zeit. Die ausgezogene Kurve *A* stellt die ursprüngliche Wolkengrenze dar. Die punktierte Kurve *L* deutet die Front der beweglichsten Gruppe des Grundvorzeichens und die gekreuzte Linie *M* diejenige des Beimischungsvorzeichens an. In dem schraffierten Teil, innerhalb der Front *M*, sind während der Diffusion alle Gruppen vorhanden, so daß hier die Ladungsdichte im Falle homogener Verteilung während der Diffusion homogen bleibt. Außerhalb der Front *N* der unbeweglichsten Beimischungsgruppe wird die Beladung unipolar.

d) Effektive Beweglichkeit bei homogener, bipolarer bzw. unipolarer Beladung, Änderung der Gesamtladungsdichte. Da hierdurch gezeigt ist, daß die partiellen Ladungsdichten bei *homogener* Verteilung mit fortschreitender Zeit homogen bleiben, kann man nunmehr nach der Gleichung (5a) die zeitliche Änderung der Dichte im *unbeweglichen* Punkt berechnen[1]) und diese Rechnung auf den ganzen Raum, in dem die homogene Verteilung herrscht, ausdehnen. In diesem Fall ergibt sich die Änderung der Gesamtladungsdichte durch die Addition der Gleichung (5a) für alle Ionengruppen — positive und negative:

$$\mathrm{d}\,\varrho = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\,\varrho\,(\Sigma\,\varrho_i\,u_i)\,\mathrm{d}\,t + \Sigma\,(\mathrm{d}\,\varrho_i)_w.$$

[1]) Vgl. Untersuchungen über die „elektrische Diffusion" usw., c), 1.

Hier ist nunmehr $\mathrm{d}\varrho_i$ bzw. $\mathrm{d}\varrho$ ein totales Differential, weil bei homogener Verteilung der Ladungsdichten die Größen ϱ_i und ϱ von den räumlichen Koordinaten unabhängig sind.

Da infolge der Wiedervereinigung in einer beliebigen Zeit ebenso viel negative wie positive Ladung verschwindet, ist die Summe $\Sigma(\mathrm{d}\varrho_i)_w = 0$. Es ergibt sich also wie bei unipolarer Beladung:

$$\mathrm{d}\varrho = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\varrho(\Sigma\varrho_i u_i)\,\mathrm{d}t. \tag{6}$$

Wenn man außerdem bei bipolarer Beladung wie bei unipolarer Beladung den Ausdruck:

$$\frac{\Sigma\varrho_i u_i}{\varrho} = u_{\mathrm{eff}} \tag{7}$$

als *effektive Beweglichkeit*[1]) bezeichnet, so ergibt sich:

$$\mathrm{d}\varrho = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\varrho^2 u_{\mathrm{eff}}\,\mathrm{d}t. \tag{6a}$$

Diese Gleichung erhält man entsprechend der Gleichung (4a), wenn im Gas Ionen nur einer Beweglichkeit u_{eff} vorhanden sind. *Die effektive Beweglichkeit bei bipolarer, homogener Beladung ist also wie die bei unipolarer eine solche, die für sich allein dieselbe Änderung der Gesamtladungsdichte während eines Zeitelements bedingt, wie tatsächlich bei allen vorhandenen Beweglichkeiten zusammen.*

In der Gleichung (6) sind alle $\varrho_i u_i$ positiv, so daß der Zuwachs $\mathrm{d}\varrho$ das entgegengesetzte Vorzeichen wie ϱ hat; dies bedeutet, daß die Gesamtladungsdichte bei positivem und ebenso bei negativem Grundvorzeichen mit fortschreitender Zeit zu Null strebt.

Ausdruck (7) für u_{eff} sieht bei bipolarer Beladung genau so aus wie bei unipolarer Beladung, ebenso die Gleichung (6a)[2]). Deswegen ergibt sich durch Integration der Gleichung (6a) dieselbe Formel zur Bestimmung der Ladungsdichte nach dem Ablauf einer gewissen Zeit, welche an anderer Stelle für unipolare Beladung abgeleitet wurde[3]):

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{1 + \frac{4\pi}{\varepsilon}\varrho_0 \bar{u}_{\mathrm{eff}} t}. \tag{8}$$

Hier bedeutet $\bar{u}_{\mathrm{eff}}$ den Mittelwert der effektiven Beweglichkeit bei bipolarer Beladung während der Zeit t. Wenn man die Ladungsdichte und die Be-

[1]) A. a. O., c), 2 (25).
[2]) Ebenda, c), 2 (24).
[3]) Ebenda, c), 3 (29).

weglichkeit statt in elektrostatischen Einheiten in e/cm³ (d, d_0) bzw. in cm/sec : Volt/cm (k) ausdrückt, so ergibt sich für die Formel (8):

$$d = \frac{d_0}{1 + \frac{1{,}8}{\varepsilon} 10^{-6} d_0 \bar{k}_{\text{eff}} t}. \tag{8a}$$

Aus der Fig. 3 ist das Diffusionsbild bei bipolarer Beladung schematisch ersichtlich. Die zwei Säulen I stellen die absoluten Werte der Ladungsdichten des Grundvorzeichens ϱ_G bzw. des Beimischungsvorzeichens ϱ_B zur Zeit $t = 0$ dar. Infolge der elektrischen Diffusion wird die erste Größe mit fortschreitender Zeit abnehmen, und die zweite größer werden. Die Richtungen dieser Änderungen sind durch die Pfeile 1 und 2 angedeutet. Infolge der Wiedervereinigung werden sich die absoluten Werte der Ladungsdichten ϱ_G und ϱ_B während einer beliebigen Zeit um die gleiche Größe verringern. Man kann also diese gleichzeitige Änderung der Ladungsdichten durch steigende Bewegung der Grundlinie W darstellen (Pfeile 3). Auf diese Weise ergeben sich nach Ablauf einer gewissen Zeit die zwei Säulen II. Der Unterschied ϱ zwischen den Säulenhöhen ergibt sich dabei aus der Formel (8).

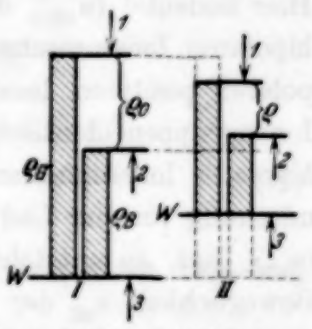


Fig. 3. Schema des Diffusionsvorganges bei bipolarer Beladung: $\varrho = \frac{\varrho_0}{1 + \frac{4\pi}{\varepsilon} \varrho_0 \bar{u}_{\text{eff}} t}$.

Aus der Formel (7) folgt, daß u_{eff} eine Funktion der Zeit ist auch bei konstanten Beweglichkeiten einzelner Gruppen. Im Zähler der Formel (7) sind alle Komponenten $\varrho_i u_i$ für positive und negative Ionen positiv, der Zähler wächst also durch Beifügung des anderen Vorzeichens. Der absolute Wert des Nenners nimmt aber dabei ab. Es wird also der absolute Wert der effektiven Beweglichkeit größer als bei unipolarer Beladung. Wenn man bei Diffusionsversuchen nur die Raumladung mißt (Ionenfänger aus Watte), so erhält man aus diesen Messungen eine effektive Beweglichkeit, welche die fiktive Größe der Ionen angibt. *Bei bipolarer Beladung nähert sich die Raumladung der Null so, als ob die Ionen kleiner wären als sie sind.* Da die effektive Beweglichkeit nur von der Zusammenstellung der Gruppen abhängig ist, spielt die Wiedervereinigung für die Abnahme der Raumladung keine direkte Rolle. Die Wiedervereinigung hat aber eine indirekte Bedeutung, weil nach (5a) sich die partiellen Ladungsdichten auch infolge der Wiedervereinigung ändern.

Man kann in der Formel (7) die Glieder $\varrho_i u_i$ für die positiven und für die negativen Ionen getrennt addieren, so daß man erhält:

$$u_{\text{eff}} = \frac{1}{\varrho}\,(\Sigma_+ \varrho_i u_i + \Sigma_- \varrho_i u_i). \tag{7a}$$

Wir bezeichnen nun mit $(u_{\text{eff}})_+$ den Ausdruck $(\Sigma_+ \varrho_i u_i)/\varrho_+$ und mit $(u_{\text{eff}})_-$ den Ausdruck $(\Sigma_- \varrho_i u_i)/\varrho_-$, so daß aus (7a) folgt:

$$u_{\text{eff}} = \frac{\varrho_+}{\varrho}\,(u_{\text{eff}})_+ + \frac{\varrho_-}{\varrho}\,(u_{\text{eff}})_-\,[1]). \tag{7b}$$

Hier bedeutet $(u_{\text{eff}})_+$ die effektive Beweglichkeit des positiven Teiles der bipolaren Ionenmischung. Dies ist die effektive Beweglichkeit einer unipolaren positiven Ionenmischung, deren Zusammensetzung aus einzelnen Ionengruppen identisch ist mit der Zusammensetzung des positiven Teiles bipolarer Ionenmischung. Wenn man also eine unipolare positive Ionenmischung von der Ladungsdichte ϱ_+ und von der effektiven Beweglichkeit $(u_{\text{eff}})_+$ hat, so entsteht durch die Beifügung der Beimischungsionen eine Beweglichkeit u_{eff} der positiven bipolaren Ionenmischung. Die Änderung der effektiven Beweglichkeit ergibt sich aus der Formel:

$$n = \frac{u_{\text{eff}}}{(u_{\text{eff}})_+} = \frac{\varrho_+}{\varrho} + \frac{\varrho_-}{\varrho} \cdot \frac{(u_{\text{eff}})_-}{(u_{\text{eff}})_+} = \frac{\varrho_+}{\varrho} + a\,\frac{\varrho_-}{\varrho}. \tag{9}$$

Der Quotient $a = (u_{\text{eff}})_-/(u_{\text{eff}})_+$ ist immer negativ. Da ϱ_+ als Grundvorzeichen angenommen wurde, erhalten wir außerdem: $\varrho_+/\varrho > 1$, $\varrho_-/\varrho < 0$. Daraus folgt, daß $n > 1$ ist. Entsprechendes kann man auch bei negativer unipolarer bzw. bipolarer Beladung sagen. In diesem Falle ändert man in der Formel (9) die positiven Indizes in negative und umgekehrt.

Daraus folgt also wiederum auf andere Weise, daß durch die Beifügung der Beimischungsionen eine effektive Beweglichkeit von größerem absolutem Wert entsteht.

e) Der Diffusionsstrom der Ionenladung. Wir bezeichnen mit E die Gesamtladung in einem Volumen V bei bipolarer Beladung des Gases. Wenn die Ladungsdichte ϱ *homogen* ist, so ergibt sich:

$$E = V\varrho.$$

---

[1]) Man darf auf diese Weise die Ionenmischung in beliebige Gruppen teilen und für jede Gruppe eine entsprechende effektive Beweglichkeit nach (7) berechnen. Es ergibt sich daraus:

$$u_{\text{eff}} = \frac{\varrho_1}{\varrho}\,(u_{\text{eff}})_1 + \frac{\varrho_2}{\varrho}\,(u_{\text{eff}})_2 + \cdots \frac{\varrho_m}{\varrho}\,(u_{\text{eff}})_m \cdots \tag{7c}$$

In einem Zeitelement $\mathrm{d}t$ ändert sich in dem Volumen V die Ladung um

$$\mathrm{d}E = V\,\mathrm{d}\varrho.$$

Es wird also aus dem Volumen V in einem Zeitelement eine Ladung $(-\mathrm{d}E)$ ausfließen. Man kann den Quotienten $(-\mathrm{d}E)/\mathrm{d}t = J$ als Diffusionsstrom der Ionenladung, der aus dem Volumen V ausfließt, bezeichnen.

Multipliziert man die Gleichung (6a) mit V, so erhält man:

$$V\,\mathrm{d}\varrho = \mathrm{d}E = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\,\varrho^2 u_{\mathrm{eff}} V\,\mathrm{d}t$$

oder

$$J = -\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = +\frac{4\pi}{\varepsilon}\,\varrho\, u_{\mathrm{eff}} E,$$

woraus folgt:

$$\frac{J}{E} = \frac{4\pi}{\varepsilon}\,\varrho\, u_{\mathrm{eff}}. \tag{10}$$

Diese Gleichung sieht genau so aus wie die bei unipolarer Beladung geltende[1]).

f) Versuchsanordnung, Versuchsmethode. Das Schema der Versuchsanordnung ist in der Fig. 4 wiedergegeben. Als Ionenspender wurde ein Block JS aus gepreßtem Magnesiumoxyd wie in früheren Versuchen[2]) verwendet. Wenn man den Block mit Hilfe des umhüllenden Platindrahtes zum Glühen bringt, so treten aus dem Ionenspender Ionen beider Vorzeichen aus und werden von dem Luftstrom, der vorbeifließt, mitgenommen. Lädt man den Ring R, der den Ionenspender umgibt, mit der Batterie Bt oder mit einer Hochspannungsvorrichtung auf ein konstantes Potential auf, so wird im Luftstrom die Zahl der Ionen mit dem gleichnamigen Vorzeichen wie das Ringpotential verringert und die des Gegenvorzeichens vergrößert[3]). Z. B. ist bei einer Ringspannung von + 40 Volt der Quotient zwischen der positiven und negativen Ladung etwa 0,75, bei + 100 Volt 0,50 und bei einer Spannung über + 2000 Volt kleiner als 0,01. Ein Teil des beladenen Luftstromes wurde vom Hauptstrom abgezweigt und in dem Verdünnungsapparat VA verdünnt. Der Überschuß des Luftstromes floß durch die gedrosselte Öffnung Q ins Freie.

---

[1]) A. a. O., c), 4 (36a).

[2]) Zehn Jahre Forschung usw., S. 37.

[3]) Untersuchungen über die „elektrische Diffusion" usw., d), 1. Al. Janitzky, Versuche bis zur prinzipiellen Lösung der Apparaturfrage usw. Zehn Jahre Forschung usw., S. 33.

Von dem Verdünnungsapparat konnte man z. B. den Luftstrom direkt durch das Wattefilter WF[1]) leiten und die Gesamtladungsdichte d be-

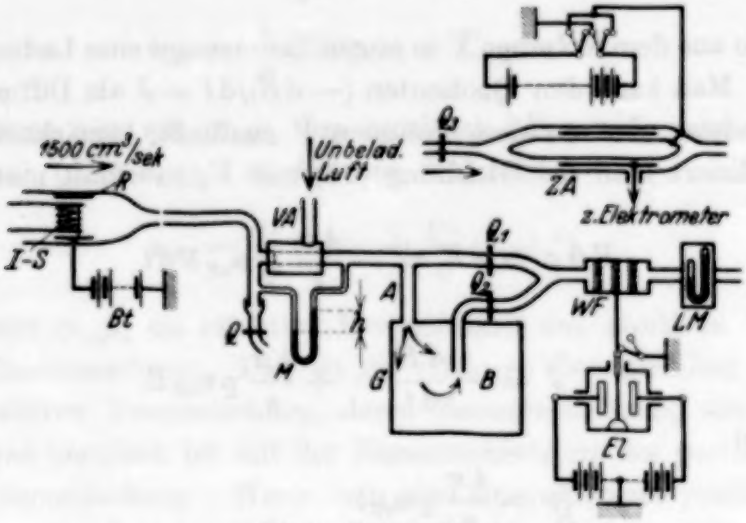


Fig. 4. Meßanordnung.

stimmen. Beträgt die Aufladezeit des Elektrometers El von 0 bis zu einer Spannung V Volt, t sec, so ergibt sich die Ladungsdichte aus der Formel[2]):

$$d = \frac{K_w}{T} \cdot 10^6 \text{ e/cm}^3, \tag{11}$$

wobei K_w die Konstante des Systems Elektrometer—Wattefilter bedeutet. Die Konstante wird bestimmt aus der Formel[2]):

$$K_w = \frac{7 \cdot CV}{Q_L}. \tag{12}$$

Hier ist C die Kapazität des Elektrometersystems in cm, V die Aufladespannung in Volt und Q_L der Luftstrom in cm³/sec, der mit dem Luftmesser LM gemessen wurde.

Die Hähne Q_1 und Q_2 gestatten, vor dem Wattefilter das 11 Liter-Gefäß G einzuschalten, so daß die Luft durch das Rohr A ein- und durch das Rohr B ausfließt. Beträgt die Gesamtladungsdichte bei bipolarer Beladung vor dem Gefäß d_0 und hinter dem Gefäß d, und die Durchströmungszeit t, so ergibt sich annähernd[3]) aus der Formel (8a):

$$\bar{k}_{\text{eff}} = \frac{d_0/d - 1}{1{,}8 \cdot 10^{-6} d_0 t}. \tag{13}$$

[1]) Zehn Jahre Forschung usw., S. 70.

[2]) Untersuchungen über die „elektrische Diffusion" usw., d), 2.

[3]) Die Beweglichkeit $\bar{k}_{\text{eff}}$ kann man nach (13) genau bestimmen, wenn d_0 und d die Ladungsdichten in ruhender Luft im Anfang bzw. am Ende eines gewissen Zeitabstandes bedeuten und wenn die Ladungsdichte vollkommen homogen verteilt ist.

Infolge der komplizierten Strömung im Gefäß ist die Durchströmungszeit nicht feststellbar. Deswegen wollen wir $\bar{k}_{\text{eff}}$ nicht berechnen. Wir werden die Formel (13) auf andere Weise verwenden: Man kann in demselben Gefäß und bei gleichem Luftstrom die Änderung der Ladungsdichte nach (13) auch bei unipolarer Beladung bestimmen und den Quotienten m zwischen beiden Beweglichkeiten feststellen. Da die Luftströmung in beiden Fällen gleich ist, kann man dabei die Zeit t kürzen.

Hier wollen wir nicht versäumen zu bemerken, daß der experimentell geschaffene Quotient m die Änderung der effektiven Beweglichkeit nicht nur infolge der Beifügung der Beimischungsionen, sondern auch infolge der gleichzeitigen Änderung der Zusammensetzung der Ionenmischung des Grundvorzeichens anzeigt. Letztere muß man annehmen, weil erstens die Beifügung der Beimischungsionen durch eine starke Erniedrigung der Ringspannung geschieht, so daß bei der Herstellung des bipolar beladenen Luftstromes andere physikalische Bedingungen herrschen als bei der Herstellung des unipolar beladenen Luftstromes, zweitens findet unterwegs von der Ionenapparatur bis zum Gefäß bei bipolarer Beladung Wiedervereinigung statt, und drittens verläuft die elektrische Diffusion in der Verbindungsleitung anders als bei unipolarer Beladung, so daß sich unterwegs in diesen beiden Fällen die Ionenmischung verschieden ändern muß. *Nur* infolge der Beifügung der Beimischungsionen ergibt sich die Änderung der effektiven Beweglichkeit entsprechend den Bezeichnungen in der Formel (9) aus der Formel:

$$\bar{k}_{\text{eff}}/(\bar{k}_{\text{eff}})_{+} = mq, \tag{14}$$

wobei q den Korrektionskoeffizienten bedeutet.

Um die Größen, die dem *erzeugten* unipolar beladenen Luftstrom gehören, von den Größen, welche wir in (9) und (14) mit Indizes unten bezeichneten, zu unterscheiden, versehen wir die ersteren mit Indizes oben. Wir nehmen zuerst an, daß bei bipolarer Beladung das Grundvorzeichen positiv ist (z. B. bei einer Ringspannung von -100 Volt). In diesem Falle wählt man auch zum Vergleich die positive unipolare Beladung. Es ergibt sich nun für den erzeugten unipolar beladenen Luftstrom:

$$(\bar{k}_{\text{eff}})^{+} = \frac{(d_0/d)^{+} - 1}{1{,}8 \cdot 10^{-6}\,(d_0)^{+} t}. \tag{13a}$$

Aus (13) und (13a) entsteht die Beziehung:

$$m = \frac{\bar{k}_{\text{eff}}}{(\bar{k}_{\text{eff}})^{+}} = \frac{(d_0/d) - 1}{(d_0/d)^{+} - 1} \cdot \frac{(d_0)^{+}}{d_0}. \tag{15}$$

Bei negativer bipolarer Beladung (negatives Grundvorzeichen) wählt man auch die negative unipolare Beladung zum Vergleich. In diesem Falle werden in der Beziehung (15) die positiven Indizes in negative verwandelt.

Aus (15) und (14) folgt, daß q nichts anderes als Quotient zwischen den Beweglichkeiten $(\bar{k}_{eff})^+$ und $(\bar{k}_{eff})_+$ ist:

$$q = \frac{(\bar{k}_{eff})^+}{(\bar{k}_{eff})_+}. \tag{16}$$

Auch der Quotient q läßt sich experimentell ermitteln: Man kann das Elektrometer mit dem Zylinderanalysator ZA[1]) statt mit dem Wattefilter verbinden (Fig. 4) und den Luftstrom auch in den Zylinderkondensator führen. Nun kann man die Beweglichkeitskurve für die Ionen des Grundvorzeichens bei bipolarer bzw. bei unipolarer Beladung bestimmen. Die Beweglichkeitskurve stellt die Beziehung zwischen der Spannung am Kondensator und der abgefangenen Elektrizitätsmenge dar und gestattet, wie an anderer Stelle gezeigt ist, die effektive Beweglichkeit der der Kurve entsprechenden Ionenmischung zu berechnen[2]). Es ergibt sich auf diese Weise aus der ersten Kurve die effektive Beweglichkeit $(k_{eff})_+$ und aus der zweiten Kurve $(k_{eff})^+$. Man kann so den Quotienten b_A für den Punkt A (Fig. 4) ermitteln:

$$b_A = \frac{(k_{eff})^+}{(k_{eff})_+}.$$

Da sich die effektive Beweglichkeit beim Durchströmen der beladenen Luft durch das Gefäß ändert, erhält der Quotient b im Punkt B einen anderen Wert b_B als im Punkt A. Bei den ausgeführten Versuchen war der Unterschied zwischen den beiden Werten klein (Tabelle 2). In diesem Falle darf man schreiben:

$$q = \frac{(\bar{k}_{eff})^+}{(\bar{k}_{eff})_+} = \frac{b_A + b_B}{2}. \tag{16a}$$

Es ist bis jetzt angenommen worden, daß die Ladungsdichte des Beimischungsvorzeichens sich ohne Störung, infolge der elektrischen Diffusion, entsprechend der Fig. 2, komprimieren kann. Durch die wirbelnde Strömung der Luft werden jedoch die Ionen dauernd im ganzen Raum des Gefäßes gemischt. Infolgedessen werden die Beimischungsionen unbeweglicher erscheinen, als sie wirklich sind. Daraus folgt nach (7b) und (9), daß die

[1]) Zehn Jahre Forschung usw., S. 62, 41.
[2]) Untersuchungen über die elektrische Diffusion usw., e), 1.

effektive Beweglichkeit der ganzen Mischung geringer erscheint als ohne wirbelnde Strömung. Das hat zur Folge, daß der Quotient mq, der auf Grund der Messungen, nach den Formeln (15) und (16a) ermittelt ist, kleiner wird als ohne wirbelnde Strömung. Den kleinsten Wert erhält der Quotient, wenn die wirbelnde Bewegung der Luft so stark wird, daß das Feld überhaupt nicht imstande ist, die Beimischungsionen zur Mitte des Gefäßes zu treiben.

Ausgehend von der Formel (7b) kann man auch die obere bzw. untere Grenze des Quotienten mq experimentell bestimmen. Wenn die Spannung am Zylinderkondensator groß genug ist, um alle eintretenden Ionen abzufangen, kann man auf diese Weise je nach der Richtung des Feldes im Kondensator die Dichte der positiven bzw. negativen Ladung, bei bipolarer Beladung der Luft, getrennt messen:

$$d_+ = \frac{K_z}{T_+} \cdot 10^6\, e/\mathrm{cm}^3; \quad d_- = \frac{K_z}{T_-} \cdot 10^6\, e/\mathrm{cm}^3. \tag{11a}$$

Hier bedeutet K_z die nach der Formel (12) berechnete Konstante für das Elektrometer-Zylinderkondensatorsystem. Da der Quotient d_+/d_- gleich dem Quotienten ϱ_+/ϱ_- ist, folgt aus (9) und (11a):

$$n = \frac{u_{\mathrm{eff}}}{(u_{\mathrm{eff}})_+} = \frac{k_{\mathrm{eff}}}{(k_{\mathrm{eff}})_+} = \frac{T_- - a\,T_+}{T_- - T_+}. \tag{9a}$$

Hier beträgt, entsprechend der Bezeichnung in der Formel (9):

$$a = \frac{(k_{\mathrm{eff}})_-}{(k_{\mathrm{eff}})_+} < 0.$$

Bei negativer bipolarer Beladung ändert man in (9a) ebenfalls wie in (15) die Indizes und bezeichnet mit a den Quotienten $(k_{\mathrm{eff}})_+/(k_{\mathrm{eff}})_-$. Bezeichnet man nun mit n_A und n_B die Größe des Quotienten n für den Punkt A bzw. B, so ergibt sich bei kleinem Unterschied zwischen beiden Quotienten n die obere Grenze des Quotienten mq:

$$(mq)_{\max} = \frac{\bar{k}_{\mathrm{eff}}}{(\bar{k}_{\mathrm{eff}})_+} = \frac{n_A + n_B}{2}. \tag{17}$$

Die untere Grenze ergibt sich, wenn man die effektive Beweglichkeit der negativen Ionen gleich Null annimmt, d. h. in (9a) den Quotienten $a = 0$ setzt. Man erhält zuerst:

$$n' = \frac{k_{\mathrm{eff}}}{(k_{\mathrm{eff}})_+} = \frac{T_-}{T_- - T_+}. \tag{9b}$$

Demnach beträgt die untere Grenze des Quotienten:

$$(m\,q)_{\min} = \frac{(n'_A + n'_B)}{2}. \tag{17 a}$$

Nun ergibt sich der endgültige Ausdruck, welchen man zur Prüfung der Theorie verwenden darf:

$$\frac{n_A + n_B}{2} > m\,q > \frac{n'_A + n'_B}{2}. \tag{18}$$

g) Versuchsergebnisse. Die Versuche wurden bei positiver Ringspannung ausgeführt; die Beladung der Luft war also negativ. In der Tabelle 1 ist ein Beispiel der unmittelbaren Messungen des Quotienten m nach der Diffusionsmethode wiedergegeben. Mit zunehmender Glühdauer des Ionenspenders ändert sich allmählich die Ladungsdichte des beladenen Luftstromes, die Beweglichkeit der Ionen und bei kleiner Ringspannung auch der Unipolaritätsgrad der Beladung. Infolgedessen ist es zweckmäßig, bei der Ausführung der Messungen die „zeitliche Symmetrie" zu verwirklichen: die Messungen der Quotienten m sind — wie aus der Tabelle ersichtlich ist — zuerst bei unipolarer Beladung (Ringspannung + 5 kV), dann bei bipolarer (Ringspannung + 100 Volt) und zum Schluß wieder bei unipolarer Beladung ausgeführt worden. Außerdem ist die zeitliche Symmetrie auch innerhalb jeder dieser drei Messungen eingehalten. Z. B. bei der ersten Messung ist zuerst T_0, dann T und zum Schluß wieder T_0 gemessen worden.

Tabelle 1.

Zur Messung des Quotienten m zwischen den Mittelwerten der effektiven Beweglichkeiten bei bipolarer und bei unipolarer Beladung (Diffusionsmethode).

Zeit und Glühstrom	Ringspannung	Konstante K_w	Aufladezeit T_0	Aufladezeit T	$d_0 = \frac{K_w}{T_0}$	$\frac{d_0}{d} - 1$	m Formel (15)
6^{15}	+ 5 kV	43	7,2 8,3	16,1	5,6	1,1	1,92
6,1 Amp.	+ 100 Volt	10,7	8,8 8,1 8,0	12,5 12,4	1,27 1,33	0,48 0,54	*1,91* 1,90
6^{33}	+ 5 kV	43	9,3 11,5	19,5	4,1	0,88	

Die Fig. 5 stellt ein Beispiel der Bestimmung des Quotienten b_B aus den Beweglichkeitskurven dar. Der Luftstrom im Analysator betrug bei diesen Messungen 500 cm³/sec und die Ladungsdichte wurde durch die

Verdünnung vor dem Analysator 25- bis 50mal reduziert. Durch die letztere Maßnahme wurde sowohl die elektrische Diffusion bei unipolarer Beladung wie die Wiedervereinigung bei bipolarer Beladung stark reduziert[1]). Die obere Kurve entspricht der unipolaren und die untere Kurve der bipolaren Beladung der Luft. Wenn die Spannung, bei der gerade alle Ionen der Gruppe i abgefangen werden, V_i beträgt, so ergibt sich daraus die Beweglichkeit:

$$k_i = \frac{K}{V_i}.$$

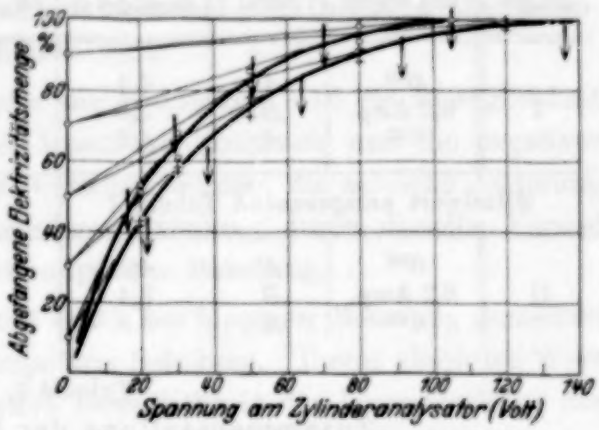


Fig. 5. Zur Bestimmung des Quotienten q.

Bei diesen Versuchen betrug die Konstante $K = 0{,}15$. Aus den beiden Kurven folgt $b_B = 1{,}30$. Die Zusammenstellung der Meßresultate der Quotienten b_A und b_B (neun verschiedene Ionenspender) ist in der Tabelle 2 angegeben. Es ergibt sich als Mittelwert: $q = (b_A + b_B) : 2 = 1{,}38$. Nun folgt aus der Tabelle 1 $mq = 2{,}6$.

Tabelle 2.

Zur Messung des Korrektionsquotienten q (Zylinderanalysator).

Quotient b_A . . .	1,25	1,50	1,39	1,30	1,27	*1,34*	$q = 1{,}38$
Quotient b_B . . .	1,30	1,32	1,60	1,45	—	*1,42*	

Zur Ermittlung der oberen und unteren Grenze von mq werden vor und nach jeder Messung des Quotienten m ohne Unterbrechung, bei demselben Ionenspender, die Aufladezeiten T_- und T_+ im Zylinderkondensator bestimmt. Bei der Berechnung der Zahlen n wurde in der Formel (9a) entsprechend den früheren Versuchen $a = -1{,}3$ gesetzt[2]). Zwischen den Meßgruppen I und II, die durch die Tabelle 3 dargestellt sind, wurden die Messungen des Quotienten m (Tabelle 1) ausgeführt. Es ergibt sich also bei dieser Meßreihe für die Zahl $mq = 2{,}6$ die obere Grenze 3,8 und die untere Grenze 2,2. In der Tabelle 4 sind die Resultate der Messungen beim Durchströmen der beladenen Luft durch das 11 Liter-Gefäß bzw. durch das 2,7 Liter-Rohr zusammengestellt.

[1]) Untersuchungen über die elektrische Diffusion usw., e), 2.
[2]) Zehn Jahre Forschung usw., S. 77, 87.

Tabelle 3.

Zur Messung der oberen bzw. unteren Grenze des Quotienten mq (Durchströmungsmethode, Zylinderanalysator).

Meß-gruppe	Zeit und Strom	Meß-punkt	n Formel (9a)	Obere Grenze $(n_A + n_B) : 2$	n' Formel (9b)	Untere Grenze $(n'_A + n'_B) : 2$
I	6^{00}	*A*	4,1	3,9	2,33	2,25
	6,0 Amp.	*B*	3,6		2,14	
	6^{10}	*A*	4,2		2,38	
Mittelwert entsprechend Tabelle 1				*3,8*	—	*2,2*
II	6^{36}	*A*	4,0	3,7	2,28	2,12
	6,2 Amp.	*B*	3,4		2,00	
	6^{45}	*A*	3,9		2,21	

Tabelle 4.

Zusammenstellung der Meßergebnisse.

Luftstromweg		1 Liter-Gefäß		2,7 Liter-Rohr			
Luftstrom		500 cm³/sec		280 cm³/sec			
Ringspannung bei bipolarer Beladung		+ 100 Volt		+ 100 Volt		+ 40 Volt	
Quotient $mq = 1{,}38\,m$ (Diffusionsmethode)		2,6	2,6	2,9	2,5	6,3	4,4
Durchström.-methode	Obere Grenze . . .	3,6	3,8	4,2	3,5	8,9	8,9
	Untere Grenze . . .	2,1	2,2	2,3	2,1	4,8	4,3

Man sieht, daß die effektive Beweglichkeit tatsächlich um so größer wird, je schlechter die Unipolarisierung ist: Bei + 100 Volt am Ring betrug der Anteil der positiven Ladung etwa 50% der negativen und bei einer Ringspannung von + 40 Volt war dieser Anteil etwa 75%. Man sieht weiter, daß die experimentell gefundenen Werte des Quotienten mq tatsächlich zwischen entsprechenden, nach anderer Methode ebenfalls experimentell gefundenen, oberen und unteren Grenzen liegen, und zwar näher an der unteren Grenze. Dies entspricht besonderen Messungen, welche zeigten, daß die Beimischungsladungsdichte ziemlich homogen im ganzen Gefäß verteilt war. Hier wollen wir noch bemerken, daß mq nicht an der oberen Grenze liegen kann, obwohl die Luftströmung im Rohr laminar ist. Dies wäre der Fall, wenn wir die Ladungsdichte an der Rohrachse messen könnten. Aber bei der beschriebenen Methode wird die Beimischungsladung zusammen mit der Grundladung im Wattefilter so gemessen, als ob die erstere auch dem Gesamtluftstrom entspräche, nicht aber seinen inneren Fäden.

h) Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß bei bipolarer wie bei unipolarer, zu Anfang homogener Beladung des Gases bei beliebig vielen Ionengruppen während der elektrischen Diffusion die homogene Verteilung der Ladungsdichte in dem Teil des Raumes, in welchem während der Diffusion alle Ionengruppen vorhanden sind, beibehalten wird.

2. Es wird gezeigt, daß unter der Bedingung, daß die Beweglichkeit und die Ladungsdichte positiver Ionen mit positivem und die negativer Ionen mit negativem Vorzeichen versehen werden, die zeitliche Änderung der Gesamtladungsdichte bei bipolarer Beladung durch dieselbe Formel dargestellt werden kann wie bei unipolarer Beladung.

3. Die effektive Beweglichkeit erhält bei bipolarer Beladung denselben mathematischen Sinn wie bei unipolarer Beladung. Ihrem absoluten Wert nach ist sie größer als die effektive Beweglichkeit der Ionenmischung des Grundvorzeichens.

4. Es werden Versuche mit bipolar beladenen Luftströmungen beschrieben, die mit der Theorie übereinstimmende Resultate ergaben.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglichte im Zuge der von ihr geförderten Untersuchungen über die unipolar beladene Luft auch diese Arbeit durch Bereitstellung von Forschungsmitteln, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Frankfurt a. M., Universitäts-Institut für physikalische Grundlagen der Medizin, den 25. Mai 1933.

Über ein Bandenspektrum des Bariumhydrids.

Von **G. Funke** in Stockholm.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1933.)

Das Bandenspektrum des Bariumhydrids zwischen 5950 und 7500 Å ist aufgenommen worden. In diesem Gebiete befindet sich ein Bandensystem $^2\Pi - {}^2\Sigma$, dessen 0—0-Bande schon vorher bekannt war. Hier sind jetzt 1—1, 1—0, 0—1 und 2—1 gemessen und analysiert worden.

Das Spektrum des BaH ist in der letzten Zeit Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. Die Analyse der 0—0-Bande in einem $^2\Pi - {}^2\Sigma$-System zwischen 6400 und 6900 Å ist von A. Schaafsma[1)] [2)] und von W. R. Fredrickson und W. W. Watson[3)] ausgeführt worden, und kürzlich hat W. W. Watson[4)] ein weiteres Bandensystem $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ bei 8924 Å gefunden, das mit dem obengenannten System einen gemeinsamen Endzustand hat, und ein System bei 10052 Å, das noch nicht näher analysiert worden ist, das aber wahrscheinlich ein $^2\Pi - {}^2\Sigma$-System ist.

Experimentelles. Die genannten Autoren benutzten als Lichtquelle einen Bogen, der zwischen metallischem Barium und Kupfer oder Nickel brannte. Es zeigte sich jedoch, daß dieser zu sehr flackerte, so daß die effektive Expositionszeit vielleicht nur die Hälfte der Brennzeit war, und da die 0—1- und 1—0-Banden sehr schwach sind, war es notwendig, die Lichtintensität möglichst wirksam auszunutzen. Barium schmilzt bei 850° C und man könnte deshalb erwarten, daß die von Grundström benutzte Methode[5)], nach welcher das Metall in eine Kohlenpatrone eingeschlossen ist, verwendbar sein würde. Diese Patrone dient dabei als Anode, und bei der Erhitzung wird Metalldampf gebildet, der durch eine Durchbohrung in den Bogen eintritt. Diese Methode wurde auch hier versucht, aber es zeigte sich, daß man dabei so dünnwandige Patronen und so hohe Stromstärke anwenden muß, daß die Lebensdauer der Patronen klein wird. Die beste Intensität und einfachste Arbeitsweise wurde mit einer

---

[1)] A. Schaafsma, ZS. f. Phys. **74**, 254, 1932.
[2)] A. Schaafsma, Akademische Abhandlung. Groningen 1932.
[3)] W. R. Fredrickson u. W. W. Watson, Phys. Rev. **39**, 753, 1932.
[4)] W. W. Watson, ebenda **43**, 9, 1933.
[5)] B. Grundström, ZS. f. Phys. **69**, 239, 1931.

Kombination von metallischem Barium in einer Kupferschale als Anode und einem Kohlenstab als obere Elektrode in Wasserstoffatmosphäre von 70 bis 80 mm Hg erzielt. Mit einer Stromstärke von 4 Amp. wird etwa 1 g Ba pro Stunde verbraucht.

Die Aufnahmen wurden in der ersten Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters mit einer Dispersion von 1,8 Å/mm gemacht, und außerdem wurden 0—0 und 1—1 in $^2\Pi_{3/2}$—$^2\Sigma$ in der zweiten Ordnung photographiert. Für 5950 bis 7000 Å sind Ilford Panchromatic- und Ilford Hypersensitive Panchromatic-Platten benutzt, und für 7000 bis 7500 Å Eastman Extreme Red Sensitive, die alle mit Ammoniak sensibilisiert wurden. Vorbereitende Aufnahmen wurden auch in einem Plangitter mit stigmatischer Abbildung des Spaltes gemacht. Dabei wurde beobachtet, daß der Teil der BaH-Linien, der von der glühenden Spitze der Kohlenelektrode herrührte, viel stärker hervortrat als der von dem eigentlichen Lichtbogen herrührende Teil. Darum wurde auch bei Aufnahmen in dem Konkavgitter das Bild der glühenden Kohle auf dem Spalt nicht abgeschirmt.

Meine Untersuchung ergänzt in erster Linie die Analyse der 0—0-Bande, die sowohl bis zu beträchtlich höheren als auch bis zu niedrigeren Rotationsquantenzahlen als vorher verfolgt worden ist. Außerdem ist die Einordnung der Linien in mehreren Punkten, teilweise auf dem besseren Auflösungsvermögen unseres Gitters beruhend, geändert worden. Überdies sind auch 1—1, 1—0, 0—1 und teilweise auch 2—1 gemessen und analysiert worden. Die Analyse von 2—1 $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$ wird durch die kräftige Atomlinie 6141,76 Å erheblich erschwert, die den größten Teil der dicht zusammengedrängten Q_2- und P_1-Zweige überdeckt und in 2—1 $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$ scheinen nur Q_1 und Q_2 stark genug zu sein, um auf der Platte hervortreten zu können. Von 2—0 und höheren Banden wurde keine Spur beobachtet. Die Frequenzen der verschiedenen Bandenlinien sind in der Tabelle 1 zusammengestellt worden.

Emissionsschema.

$^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$	$^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$
$P_2(J) = F_c(J-1) - F_2(J)$,	$P_2(J) = F_d(J-1) - F_2(J)$,
$P_1(J) = F_d(J-1) - F_1(J)$,	$P_1(J) = F_c(J-1) - F_1(J)$,
$Q_2(J) = F_d(J) - F_2(J)$,	$Q_2(J) = F_c(J) - F_2(J)$,
$Q_1(J) = F_c(J) - F_1(J)$,	$Q_1(J) = F_d(J) - F_1(J)$,
$R_2(J) = F_c(J+1) - F_2(J)$,	$R_2(J) = F_d(J+1) - F_2(J)$,
$R_1(J) = F_d(J+1) - F_1(J)$.	$R_1(J) = F_c(J+1) - F_1(J)$.

Tabelle 1. Tabelle der Bandenlinien.

$J+\frac{1}{2}$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
			0—0. $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$.			
1					15091,65	15098,14
2			15078,40	15091,38	095,90	109,05
3	15058,30	15077,81	075,85	095,42	100,63	120,13
4	049,34	075,20	073,98	099,91	105,66	131,58
5	040,58	073,23	072,22	104,71	110,86	143,43
6	032,29	071,35	070,92	109,86	116,59	155,57
7	024,23	069,76	069,93	115,34	122,58	168,01
8	016,61	068,47	069,31	121,28	128,92	180,80
9	009,52	067,66	069,06	127,22	135,56	193,88
10	002,64	067,29	069,06	133,73	142,38	207,19
11	14996,11	067,11	069,50	140,38	150,46	220,78
12	989,77	067,29	070,26	148,28	Atomlinie	234,66
13	984,85	067,88	071,35	155,35	165,65	248,91
14	979,22	068,81	072,79	163,04	173,85	263,38
15	974,20	069,93	074,57	171,10	182,38	278,13
16	969,64	071,62	076,67	179,47	191,28	293,08
17	965,44	073,55	079,11	188,17	200,37	308,31
18	961,66	075,85	081,88	197,11	209,76	323,79
19	958,24	078,40	084,99	206,27	219,40	339,47
20	955,21	081,34	088,41	215,76	229,42	355,42
21	14952,53	084,59	092,20	225,60	239,66	371,54
22	950,34	088,21	096,27	235,67	250,18	Atomlinie
23	948,44	092,12	100,63	246,05	260,98	404,43
24	946,93	096,27	105,35	256,62	271,99	Atomlinie
25	945,75	100,85	110,35	267,47	283,25	438,10
26	945,05	105,66	115,67	278,58	294,77	455,21
27	944,66	110,86	121,28	289,93	306,49	472,44
28	944,66	116,28	127,22	301,50	318,47	489,87
29	944,95	121,99	133,39	313,31	330,69	507,48
30	945,75	128,06	139,88	325,37	343,09	525,18
31	946,81	134,40	146,65	337,66	355,68	543,06
32	948,24	140,99	153,71	350,06	368,52	561,03
33	950,05	147,95	161,03	362,69	381,52	579,11
34	952,20	155,10	168,62	375,57	394,69	597,27
35	954,67	162,61	176,44	Atomlinie	408,07	615,77
36	957,48	170,20	184,61	401,87	421,60	634,14
37	960,71	178,33	193,06	415,25	435,31	652,59
38	964,19	186,59	201,67	428,81	449,25	671,27
39	968,05	195,04	210,57	442,59	463,19	689,87
40	972,34	203,79	219,58	456,47	477,32	708,58
41	Atomlinie	212,70	228,91	470,45	491,49	727,34
42	981,55	221,90	238,48	484,46	506,19	746,14
43	986,61	231,22	248,25	499,00	520,68	Atomlinie
44	992,32	240,82	258,28	513,39	535,30	783,84
45	998,00	250,87	268,47	527,91	550,05	802,74
46	15004,03	260,97	278,88	542,53	564,86	821,65
47	010,37		289,47	557,22	579,77	840,52
48	016,98		300,20	572,11	594,71	859,45
49	023,75		311,18	586,89	609,83	878,26
50	030,92		322,33	601,85	624,94	897,13
51			333,58	616,86	640,10	916,02

$J+\frac{1}{2}$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
52			15345,07	15631,96	15655,29	15934,82
53			356,55	647,07	670,42	953,86
54			368,26	662,15	685,70	
55			380,08	677,33	700,94	
56			392,00	692,45	716,10	
57			404,00	707,52	731,20	
58			416,25	722,66	746,30	
59			428,51			
			0—0. $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$.			
1			14625,81	14633,15	14637,73	14641,94
2		14625,41	622,31	637,19	641,91	652,10
3		621,85	619,18	641,26	646,33	662,32
4		618,45	616,13	645,73	651,00	672,80
5	14586,31	615,29	613,31	650,24	655,82	683,22
6	577,74	612,32	610,73	654,96	660,75	694,04
7	569,35	609,64	608,49	659,87	666,44	705,07
8	Atomlinie	607,06	606,28	665,04	672,04	716,10
9	553,35	604,69	604,69	670,47	677,76	727,50
10	545,73	602,68	602,68	675,89	683,57	738,96
11	538,32	600,81	601,30	681,60	689,68	750,65
12	531,09	599,12	600,07	687,49	695,87	762,39
13	524,16	597,71	599,12	693,47	702,37	774,38
14	517,44	596,52	598,27	699,72	708,88	786,54
15	510,98	595,57	598,01	706,24	715,68	798,89
16	504,82	594,87	597,71	712,81	722,66	811,35
17	499,23	594,32	597,49	719,58	729,83	823,99
18	493,51	594,15	597,49	726,50	737,12	836,79
19	487,71	594,15	598,01	733,61	744,64	849,71
20	482,58	594,32	598,66	740,97	752,20	862,93
21	477,72	594,87	599,60	748,38	760,02	876,06
22	473,13	595,57	600,81	755,92	767,98	889,40
23	468,81	596,52	602,05	763,78	776,07	902,89
24	464,73	597,71	603,79	771,76	784,39	916,43
25	460,99	599,12	605,61	779,88	792,66	929,85
26	457,52	600,81	607,47	787,93	801,56	944,66
27	454,12	602,68	610,80	796,64	810,29	958,58
28	451,46	605,61	613,32	805,28	819,28	972,63
29	448,84	608,14	616,12	814,09	828,37	986,89
30	446,50	610,80	619,20	823,05	837,52	15001,29
31	444,48	613,81	622,70	832,11	846,79	015,74
32	442,75	617,04	626,37	841,34	856,39	030,33
33	441,25	620,58	630,30	850,54	866,36	045,04
34	439,98	624,38	634,45	860,47	878,50	059,80
35	439,52	628,40	638,87	872,41	888,81	074,57
36	441,25	632,68	643,59	882,47	897,84	089,65
37	441,25	637,19	648,53	891,49	907,85	104,71
38	440,54	641,94	653,65	901,40	918,16	119,87
39	440,54	überdeckt	659,09	911,53	928,66	135,16
40	441,25	652,30		921,97	939,37	
41	442,28	658,14		932,54	950,17	
42	443,64			943,24	961,10	
43	445,33			954,05	972,34	
44	447,31			964,96	983,56	
45	449,64			Atomlinie	994,76	

$J+\frac{1}{2}$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
46	14452,18			14987,30		
47	455,14			998,58		
48	458,30			15010,05		
49	461,79			021,48		
50	465,56			033,02		
51	469,59					
52	473,85					
53	478,11					
			1—0. $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$.			
4	16242,92			16293,34		
5	234,08			297,56		
6	225,06			301,97		
7	216,45			306,51	16312,66	
8	207,84		16259,19	311,22	317,73	16369,62
9	199,53		257,78	316,12	322,97	381,11
10	191,40	16255,87	256,49	321,21	328,36	393,02
11	183,56	254,45	255,41	326,50	334,02	404,95
12	175,86	253,18	254,45	331,87	339,88	416,95
13	168,54	252,12	253,72	337,48	345,81	429,32
14	161,64	251,20	253,18	343,22	351,95	441,54
15	154,45	250,47	252,76	349,19	Atomlinie	454,09
16	147,78	249,93	252,65	355,29	364,65	466,61
17	141,33	249,43	252,65	Atomlinie	371,19	479,23
18	135,13	249,43	252,76	367,84	377,92	491,94
19	129,12	249,43	253,18	374,50	384,71	504,89
20	123,28	249,43	253,72	381,11	391,67	517,68
21	117,89	249,93	254,45	387,86	398,78	530,71
22	112,59	250,47	255,41	394,73	405,96	543,83
23	107,56	251,20	256,49	401,81	413,26	556,76
24	102,71	252,12	257,78	408,93	420,70	569,90
25	098,12	253,18	259,19	416,18	428,17	583,06
26	093,74	254,45	260,68	423,36	435,80	596,25
27	089,63	255,87	262,21	430,90	443,53	Atomlinie
28	085,68	257,27	264,11	438,39	451,26	622,17
29	081,96	259,19	265,85	446,07	459,00	636,08
30	078,48		268,56	453,67	466,86	649,24
31	075,08		270,71	461,43	474,79	662,40
32	072,06		273,14	469,11	482,65	675,43
33	069,09			476,87	490,83	688,75
34	066,31			484,93	498,63	701,84
35	064,00			492,68	506,83	714,87
36	061,56			501,10		727,84
			1—0. $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$.			
1				15819,60		
2				823,28	15827,64	
3				827,24	831,80	
4	15781,19			831,10	835,89	
5	771,64			834,99	840,03	
6	762,49			839,02	844,23	
7	753,33			843,09	848,56	
8	744,42			846,85	852,86	
9	735,38			851,20	857,09	

$J+\frac{1}{2}$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
10	15726,39			15855,37	15861,48	
11	717,77			859,45	865,79	
12	709,01			863,76	870,32	
13	700,39			867,98	874,86	
14	691,82			872,18	879,04	
15	683,73			876,29	883,96	
16	674,66			880,95	888,43	
17	667,16			885,35	892,88	15990,09
18	658,82			889,64	überdeckt	999,56
19	650,85	15759,79		893,90	901,90	16009,21
20	642,93	757,19	15758,18	898,21	906,33	019,14
21	634,91	754,31	755,89	902,50	910,59	029,16
22	627,23	751,92	753,91	906,71	914,74	039,23
23	619,47	749,71	751,92	910,59		049,34
24		747,64	750,29	914,36		059,44
25		745,72	748,58			069,51
26		743,96	747,24			079,62
27		742,22	745,72			089,63
28		740,73	744,42			099,72
29		739,26	743,26			109,72
30		737,86	742,22			119,78
31		736,78	741,07			129,72
32		735,38				
			0—1. $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$.			
9	13876,08		13935,65	13992,88		
10	870,49		936,97	14000,42		
11	865,38		938,99	008,46		
12	860,77		941,26	017,65		14103,92
13	857,53		944,02	026,34		119,87
14	853,69	13941,26	947,33	035,68		
15	850,49	944,66	951,09	045,58		
16	848,16	948,23	955,26	055,92	14069,60	
17	846,23	952,26	959,99	066,63	080,97	
18	844,77	956,80	965,10	077,84	092,94	
19	843,82	961,66	970,66	089,37	104,91	
20	843,50	966,93	976,68		117,48	
21	843,50	973,03	983,24			
22	844,23	979,37	990,20			
23	845,29		997,56			
24	846,89		14005,42			
25	849,07		013,71			
26	851,73		022,31			
27	854,84		031,41			
28	858,47		Atomlinie			
39	862,61		050,99			
30	867,25		061,36			
31	872,37		072,14			
32	877,94		083,33			
			0—1. $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$.			
5	13448,92		13476,06			
6	441,19		474,22			
7	433,75	13473,00	472,75		13530,69	13568,45
8	426,70	471,50	471,72	13529,50	537,25	580,62

$J+\frac{1}{2}$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
9	13419,94	13470,14	13470,98	13535,85	13544,34	13592,96
10	413,63	469,64	470,64	542,56	551,32	605,57
11	407,61	468,60	470,64	549,60	559,12	618,50
12	Atomlinie	468,60	470,98	556,88	566,94	631,86
13	396,80	468,60	471,72	564,53	575,08	645,38
14	391,93	469,64	472,75	572,50	583,52	659,27
15	387,33	470,14	474,22	580,75	592,16	673,44
16	383,29	471,50	476,06	589,36	601,15	687,98
17	379,63	473,00	Atomlinie	598,16	610,58	702,62
18	376,21	474,95	480,69	607,38	620,27	717,74
19	373,31	Atomlinie	483,63	616,89	630,11	Atomlinie
20	370,72	480,19	486,93	626,67	640,37	748,54
21	368,70	483,29	490,57	636,73	650,76	764,42
22	366,96	486,93	494,59	647,12		780,59
23	365,63	490,57	499,01	657,75		796,88
24	364,75	494,80	503,82	668,79		813,40
25	364,22	499,37	508,86	680,03		Atomlinie
26	364,22	504,36	514,13	691,41		848,16
27	364,22	509,39	520,93	703,50		865,38
28	365,27	516,11	527,12	715,66		
29	366,45	521,96	533,75	728,10		
30	367,96		540,66	740,55		
31	369,69		548,15			
32	Atomlinie		552,32			
33	374,04		563,05			

1—1. $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$.

5				15159,64		15197,51
6	15088,41		15126,29	164,73	15171,10	209,43
7	080,73		125,33	169,99	177,01	221,49
8	073,23	15123,75	124,70	175,64	183,21	233,79
9	066,09	123,09	124,38	181,61	189,83	246,59
10	059,34	122,55	124,38	187,91	196,40	259,60
11	052,81	122,55	124,70	194,49	203,46	272,86
12	046,88	122,55	125,33	201,30	210,83	286,39
13	041,12	123,09	126,29	208,52	218,45	300,21
14	035,87	123,75	127,56	215,97	226,37	314,25
15	030,92	124,70	129,20	223,71	234,66	328,54
16	026,30	126,45	131,13	231,78	243,18	343,09
17	022,11	128,06	133,39	240,08	251,93	357,83
18	018,25	130,17	135,95	248,74	260,98	372,82
19	014,74	132,58	138,81	257,62	270,32	Atomlinie
20	011,60	135,25	142,00	266,79	279,88	403,41
21	008,83	138,25	145,26	276,19	289,75	419,07
22	006,51	141,59	149,31	285,85	299,82	434,81
23	004,37	145,26	153,36	295,76	310,10	450,79
24	002,64	149,31	157,75	305,89	320,69	466,90
25	001,29	153,36	162,40	Atomlinie	331,45	483,16
26	000,39	157,75	167,34	326,90	342,45	499,62
27	14999,77	162,61	172,54	337,66	353,63	516,16
28	999,54	167,65	177,99	348,75	365,05	532,52
29	999,77	172,95	183,60	359,88	376,65	550,03
30	999,99	178,33	190,06	371,54	Atomlinie	566,98
31	15000,71	184,75	196,29	Atomlinie	400,39	584,06

$J+\frac{1}{2}$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
32	15001,81	15190,86	15202,84	15394,91	15412,38	15601,16
33	003,19	197,11	209,43	406,75	424,89	618,66
34	004,79	203,79	216,72	419,07	437,19	636,01
35	007,08	210,83	223,96	431,30		653,47
36			231,47			671,05
37			239,40			688,65
38			247,17			706,25
39			255,35			723,93
40			263,73			741,62
41			272,29			759,32
42			281,06			777,04
43			289,93			794,75
44			299,06			812,54
45			308,31			830,26
46			317,91			847,89
47			326,90			
48			337,18			
49			346,94			
50			356,96			
51			367,06			
52			377,25			
53			Atomlinie			
54			398,29			
55			409,10			
56			Atomlinie			
57			430,78			
58			441,70			
59			458,68			
60			463,86			
61			475,33			
62			487,11			
			1—1. $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$.			
6				14701,58		
7				706,24		
8				711,35	14718,11	
9				716,55	723,63	
10	14594,32			721,92	729,29	
11	587,00			727,50	735,25	
12	579,74			733,12	741,17	14809,21
13	572,97		14649,05	738,96	747,39	820,61
14	566,30		647,91	744,92	753,54	832,35
15	559,88		überdeckt	750,65	760,31	844,38
16	553,35		646,90	757,43	766,87	856,39
17	547,73		überdeckt	763,78	773,46	868,30
18	541,98	14643,59	646,33	770,42	780,49	880,45
19	536,37	642,99	646,33	777,09	787,48	892,39
20	531,09	642,86	646,33	783,84	794,45	904,89
21	526,01	642,76	646,90	790,78	801,56	917,41
22	521,09	642,99	647,60	797,66		930,23
23	516,30	643,59	648,93	804,49		943,13
24	511,49	644,65	650,24	811,38		956,38
25	506,73	645,73	überdeckt	817,95		969,64
26	502,15	überdeckt	653,68	825,70		983,01
27	498,55	649,05	655,82			996,49

$J+\frac{1}{2}$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
28		14651,02	14658,14			15010,05
29		653,22	661,26			023,75
30		überdeckt	663,65			037,56
31		658,14	666,80			051,38
32		661,26	670,12			065,32
33		664,46	673,60			079,11
34		667,86	677,28			
			2—1. $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$.			
1					16307,59	
2					311,22	
3					315,19	
4	16265,50			16314,49	319,39	
5	256,49			318,55	323,75	
6	247,64			322,97	328,36	16366,42
7	238,90			327,07	332,92	377,42
8	230,36			331,55	338,32	388,93
9	222,11			336,76	342,91	400,18
10	214,52			341,17	348,12	411,54
11	206,26			346,26	353,48	422,90
12	198,63			351,35	Atomlinie	434,48
13	191,21		16274,44	356,64	364,65	446,35
14	184,01	16271,87	273,71	Atomlinie	370,35	458,27
15	176,99	271,14	273,14	367,84	376,23	470,12
16	170,24	270,35	272,51	373,41	382,19	482,19
17	163,68	269,62	272,51	379,24	388,42	494,24
18	157,32	269,31	272,51	385,22	394,73	506,43
19	151,20	268,84	272,51	391,24	400,95	518,56
20	145,29	268,84	272,51	397,41	407,55	530,71
21	139,53	268,84	273,14	403,82	414,11	543,35
22	134,06	268,84	273,71	410,20	420,70	
23	128,77	269,62	274,44	416,68	427,48	
24	123,65	270,09		423,36		
25	118,75	271,14		429,86		
26	113,98					
27	109,33					
28	104,98					
29	100,75					
30	096,85					

Störungen. Im allgemeinen verlaufen die Serien gleichmäßig, aber einige Störungen kommen doch vor. Daß eine Störung in $^2\Pi_{3/2}$ $v=0$, F_d, $J=11\frac{1}{2}$ existiert, wurde schon in den oben zitierten Arbeiten festgestellt, und eine solche ist auch in 0—1 vorhanden. Es gibt auch eine Störung in $^2\Pi_{1/2}$ $v=1$, F_c, $J=14\frac{1}{2}$, die sich als eine Verschiebung von $Q_1(14\frac{1}{2})$, $P_2(15\frac{1}{2})$ und $R_2(13\frac{1}{2})$ bemerkbar macht, sowohl in 1—0 als auch in 1—1, $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$. $^2\Pi_{3/2}$ $v=1$, F_c, $J=28\frac{1}{2}$ ist auch gestört, und dadurch werden $R_1(27\frac{1}{2})$, $Q_2(28\frac{1}{2})$, $P_1(29\frac{1}{2})$ in 1—0 und 1—1 verschoben. In $^2\Pi_{1/2}$ $v=0$, F_c gibt es noch eine kräftige Störung, die eine Verschiebung

von P_2 für $J = (34\frac{1}{2} - 37\frac{1}{2})$, von Q_1 für $J = (33\frac{1}{2} - 36\frac{1}{2})$ und von R_2 für $J = (32\frac{1}{2} - 35\frac{1}{2})$ in der 0—0-Bande verursacht. Es ist jedoch nicht möglich gewesen, diese Störung in der 0—1-Bande festzustellen, weil sie nicht bis zu diesen hohen Rotationsquantenzahlen verfolgt werden konnte. Das Niveau $^2\Pi_{3/2}$, $v = 2$ ist auch nicht ganz regelmäßig. Es gibt dort eine Störung in F_d, $J = 8\frac{1}{2}$, die also eine Verschiebung von $R_2(7\frac{1}{2})$, $Q_1(8\frac{1}{2})$, $P_2(9\frac{1}{2})$ in der 2—1-Bande verursacht. Alle diese Störungen in $^2\Pi$ dürften

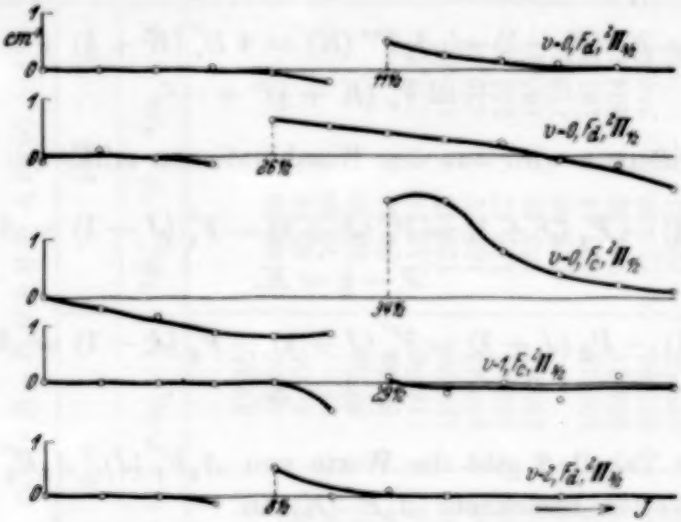


Fig. 1.
Verlauf der Störungen im $^2\Pi$-Zustand.

auf die Existenz eines noch unbekannten Elektronenterms hindeuten. Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung des Verlaufs der Störungen.

Übersicht über die Lage der Störungen.

Niveau	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
$^2\Pi_{1/2}$	F_d, $J = 26^1/_2$ F_c, $J = 33^1/_2 - 36^1/_2$	F_c, $J = 14^1/_2$	
$^2\Pi_{3/2}$	F_d, $J = 11^1/_2$	F_c, $J = 28^1/_2$	F_d, $J = 8^1/_2$

Berechnung der Konstanten.

Der $^2\Sigma$-Zustand. Für den normalen $^2\Sigma$-Zustand Fall *b* hat man folgende Termgleichung:

$$F(J) = B_v'' \cdot K(K+1) + \tfrac{1}{2}\gamma\,[J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)] + D_v'' K^2 \cdot (K+1)^2 + F_v'' K^3 \cdot (K+1)^3 + \cdots{}^1). \quad (1)$$

[1]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **2**, 106, 1930.

Durch die Spinverdopplung entstehen zwei Reihen von Niveaus; die eine F_1 durch $J = K + S$ und die andere F_2 durch $J = K - S$ charakterisiert. Wenn der Mittelwert $F(K)$ von $F_1(K)$ und $F_2(K)$ genommen wird, erhält man:

$$F''(K) = B_v'' K(K+1) + D_v'' K^2 (K+1)^2 + F_v'' K^3 (K+1)^3 - \tfrac{1}{2}\gamma S \quad (2)$$

und die Differenz

$$F''(K+1) - F''(K-1) = \Delta_2 F''(K) = 4 B_v''(K+\tfrac{1}{2}) + 8 D_v''(K+\tfrac{1}{2})^3 + 12 F_v''(K+\tfrac{1}{2})^5 + \cdots \quad (3)$$

Diese Differenz wird aus den Kombinationen erhalten:

$$R_1(J-1) - P_1(J+1) = F_1''(J+1) - F_1''(J-1) = \Delta_2 F_1''(J);$$
$$J - \tfrac{1}{2} = K.$$

$$R_2(J-1) - P_2(J+1) = F_2''(J+1) - F_2''(J-1) = \Delta_2 F_2''(J);$$
$$J + \tfrac{1}{2} = K.$$

Folgende Tabelle 2 gibt die Werte von $\Delta_2 F_1''(J)$, $\Delta_2 F_2''(J)$ und das aus diesen Werten berechnete $\Delta_2 F''(K)$ an.

Gleichung (3) kann in

$$\frac{\Delta_2 F''(K)}{K+\frac{1}{2}} = 4 B_v'' + 8 D_v''(K+\tfrac{1}{2})^2 + 12 F_v''(K+\tfrac{1}{2})^4 + \cdots \quad (4)$$

transformiert werden, und hieraus kann B'' dadurch graphisch bestimmt werden, daß man $\frac{\Delta_2 F''(K)}{K+\frac{1}{2}}$ als Ordinate und $(K+\frac{1}{2})^2$ als Abszisse aufträgt. Wenn B'' berechnet worden ist, kann Gleichung (4) in

$$\frac{\frac{\Delta_2 F''(K)}{K+\frac{1}{2}} - 4 B_v''}{(K+\frac{1}{2})^2} = 8 D_v'' + 12 F_v''(K+\tfrac{1}{2})^2 + \cdots \quad (5)$$

verwandelt werden, woraus D_v'' in derselben Weise graphisch bestimmt wird. Die Neigung der Geraden, die erhalten wird, entspricht dann $12 F_v''$. Durch Einsetzen der beiden Werte von J in Gleichung (1) erhält man:

$$F_1(K) - F_2(K) = \Delta\nu_{12}(K) = \gamma \cdot (K+\tfrac{1}{2}). \quad (6)$$

Da $\Delta\nu_{12}(J) = Q_2(J-1) - P_1(J) = R_2(J-1) - Q_1(J)$, kann γ hieraus bestimmt werden.

Tabelle 2.

Kombinationen für die Berechnung der Konstanten in $^2\Sigma\, v = 0$.

$J+\frac{1}{2}$	$R_1(J-1) - P_1(J+1) = \Delta_2 F_1''(J)$				$R_2(J-1) - P_2(J+1) = \Delta_2 F_2''(J)$				K	$\Delta_2 F'(K)$
	0–0		1–0		0–0		1–0			
	$^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$	$^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$	$^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$	$^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$	$^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$	$^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$	$^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$	$^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$		
2	20,09	20,33				33,35			2	33,60
3	33,65	33,85				46,56	46,45		3	46,70
4	47,03	46,90			60,02	60,05	60,16		4	60,20
5	60,48	60,23			73,26	73,37	73,40		5	73,51
6	73,58	73,67			86,47	86,63	86,70		6	86,85
7	86,98	87,10				99,98	99,81		7	100,12
8	100,38	100,35			113,09	113,06	113,18	113,13	8	113,31
9	113,42	113,51		113,56	126,31	126,28	126,47	126,33	9	126,56
10	126,69	126,77		126,66	139,44	139,45	139,32	139,41	10	139,65
11	139,84	139,90		139,62	152,48	152,61	152,47	152,50	11	152,70
12	152,94	152,90		152,82	165,52	165,61	165,40	165,48	12	165,77
13	165,87	166,04		165,75	178,43		178,50	178,21	13	178,68
14	178,81	178,98		178,85	191,39	191,45	191,13	191,36	14	191,58
15	191,67	191,76		191,61	204,06	204,21	204,38	204,17	15	204,39
16	204,57	204,58		204,66	216,83	216,94	216,80	216,87	16	217,05
17	217,20	217,23		217,18	229,53	229,62	229,61	229,52	17	229,74
18	229,84	229,91	229,81	229,80	242,12	242,13	242,03	242,07	18	242,27
19	242,47	242,45	242,37	242,20	254,54	254,55	254,20	254,64	19	254,72
20	254,84	254,88	254,61	254,96	266,92	266,87	266,99	266,82	20	267,06
21	267,36	267,21	266,93	267,21	279,07	279,08	279,10	279,08	21	279,25
22	279,54	279,42	279,45	279,51	291,21	291,22	291,12	291,22	22	291,39
23	291,69	291,59	291,59	291,71	303,25	303,25		303,25	23	303,42

$J+\frac{1}{2}$	$R_1(J-1)-P_1(J+1)=\Delta_2 F_1''(J)$				$R_2(J-1)-P_2(J+1)=\Delta_2 F_2''(J)$				K	$\Delta_2 F''(K)$
	0–0		1–0		0–0		1–0			
	$^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma$	$^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma$	$^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma$	$^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma$	$^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma$	$^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma$	$^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma$	$^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma$		
24	303,77	303,58	303,65	303,46	315,08	315,23		315,14	24	315,37
25	315,62	315,56	315,48	315,45	326,87	326,94		326,96	25	327,08
26	327,17	327,24	327,29	327,19	338,54	338,59		338,54	26	338,75
27	339,05	338,93	338,89	338,98	350,10	350,11		350,12	27	350,28
28	350,44	350,45	350,37	350,21	361,45	361,54		361,57	28	361,66
29	361,83	361,81	361,86		372,78	372,72		372,78	29	372,92
30	373,08	373,08	372,94		383,89	383,88		383,92	30	384,04
31	384,25	384,19	384,09		394,77	394,85		394,80	31	394,96
32	395,16	395,11			405,54	405,53		405,70	32	405,76
33	405,95	405,93			416,41	416,32		416,34	33	416,43
34	416,64	416,50			426,84	426,85		426,83	34	426,95
35	427,12	427,07			437,25	437,21		437,07	35	437,33
36	437,38	437,44			447,56	447,36			36	447,50
37	447,71	447,55			457,30	457,41			37	457,45
38		457,55			467,31	467,26			38	467,38
39	467,57	467,48			476,91	476,91			39	477,04
40	477,02	477,17			486,38				40	486,53
41		486,68			495,73	495,77			41	495,94
42		496,12			504,84	504,88			42	505,12
43		505,32			513,79	513,87			43	513,93
44					522,70	522,68			44	522,78
45		522,87			531,38	531,27			45	531,42
46					539,62	539,68			46	539,75
47						547,88			47	547,98
48						556,02			48	556,12
49						563,79			49	563,89

Kombinationen für die Berechnung der Konstanten in $^2\Sigma$ $v = 1$.

$J+\frac{1}{2}$	$R_1(J-1)-P_1(J+1)=\Delta_2F_1''(J)$				$R_2(J-1)-P_2(J+1)=\Delta_2F_2''(J)$				K	$\Delta_2F''(K)$
	1–1 $^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma$	1–1 $^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma$	0–1 $^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma$	2–1 $^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma$	1–1 $^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma$	1–1 $^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma$	0–1 $^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma$	2–1 $^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma$		
5								71,75	5	
6								84,85	6	85,26
7		85,68				97,87		98,00	7	98,14
8		98,40	98,31			110,92	110,75	110,81	8	111,03
9		111,24	111,42		123,79	123,87	123 62	123,80	9	123,99
10		124.15	124,36		136,63	137,02	136,73	136,65	10	136,93
11		137,02	136,97		149,55	149,52		149,49	11	149,72
12		149,89	149,90			162,34	162 32	162,27	12	162,49
13		162,64	162,66	162,61	174,87	174,96	175,01		13	175,22
14		175,51	175,24	175,21	187,51	187,53	187,75	187,66	14	187,66
15		187,80	187,77	187,92	200,19	200,07	200,23	200,11	15	200,30
16		200,48	200,44	200,50	212,58	212,55	212,53	212,55	16	212,77
17	213,04	212,92	213,03	212,88	224,89	224,93	224,94	224,87	17	225,10
18	225,31	225,25		225,40	237,09	237,19	237,27	237,22	18	237,36
19	237,59	237,57	237,55	237,59	249,40	249,38	249,55	249,44	19	249,54
20	249,63	249,75		249,72	261,47	261,49	261,41	261,42	20	261,67
21	261,90	261,82	261,61	261,87	273,36	273,37	273,41	273,49	21	273,59
22	273,82	273,81	273,85	273,73	285,26	285,38	285,13	285,34	22	285,43
23	285,58	285,50				297,18		297,05	23	297,30
24	297,40	297,43	297,51			308,81		308,73	24	308,98
25		309,15	309,04			320,30			25	320,44
26	320,59	320,55				331,68			26	331,83
27	331,99	331,97	332,05			342,91			27	343,06
28	343,27	343,21	343,42			353,86			28	353,89
29		353,91				365.06			29	365,17
30		365,28				375,94			30	376,03
31		376,12							31	
32		386,95				397,20			32	397,29
33		397,37				407,59			33	407,71
34		407,83				417,81			34	

Der $^2\Pi$-Zustand. Die Gleichung

$$F(J) = B_v[(J+\tfrac{1}{2})^2 - 1 \pm \tfrac{1}{2}X] + \tfrac{1}{2}[o + \tfrac{1}{2}p^* + q^*(J+\tfrac{1}{2})^2]$$
$$\pm \tfrac{1}{2}X^{-1}\cdot\left[(2-Y)(o+\tfrac{1}{2}p^*+q^*) + (p^*+2q^*)(J-\tfrac{1}{2})(J+\tfrac{3}{2})\right]$$
$$+ [\pm]\tfrac{1}{2}(J+\tfrac{1}{2})\left\{[\pm 1 + X^{-1}(2-Y)](\tfrac{1}{2}p+q)\right.$$
$$\left. + 2X^{-1}\cdot q\cdot(J-\tfrac{1}{2})(J+\tfrac{3}{2})\right\} + D_v'(J+\tfrac{1}{2})^4 + F_v'(J+\tfrac{1}{2})^6 + \cdots [1] \quad (7)$$

gibt die Lage der Terme eines $^2\Pi$-Zustandes in dem allgemeinen Fall zwischen Fall *a* und *b* an. Bei der Bezeichnung $\pm$ bezieht sich + auf $^2\Pi_{3/2}$ und — auf $^2\Pi_{1/2}$ und bei der Bezeichnung $[\pm]$ bezieht sich + auf F_d und — auf F_c. Die übrigen Bezeichnungen entsprechen diejenigen der Arbeit von Mulliken und Christy. Wenn wir $\frac{1}{2}[F_d(J) + F_c(J)] = F_{dc}(J)$ bilden, erhält man $F_{dc}(J) = B'(J+\frac{1}{2})^2 + D'(J+\frac{1}{2})^4 + F'(J+\frac{1}{2})^6 + \cdots$, wo $B' = \left(B_v + \frac{q^*}{2} \pm \frac{p^*+2q^*}{2\cdot X}\right)$ nahe gleich B_v ist. Wir bilden jetzt die Differenz:

$$\Delta_2 F_{dc}(J) = F_{dc}(J+1) - F_{dc}(J-1) = 4B'(J+\tfrac{1}{2}) + 8D_v'(J+\tfrac{1}{2})^3$$
$$+ 12F_v'(J+\tfrac{1}{2})^5 + \cdots.$$

$\Delta_2 F_{dc}(J)$ folgt dann aus den Gleichungen

$$^2\Pi_{1/2}\begin{cases} R_2(J) - P_2(J) = F_c'(J+1) - F_c'(J-1) = \Delta_2 F_c'(J), \\ R_1(J) - P_1(J) = F_d'(J+1) - F_d'(J-1) = \Delta_2 F_d'(J). \end{cases}$$

$$^2\Pi_{3/2}\begin{cases} R_2(J) - P_2(J) = F_d'(J+1) - F_d'(J-1) = \Delta_2 F_d'(J), \\ R_1(J) - P_1(J) = F_c'(J+1) - F_c'(J-1) = \Delta_2 F_c'(J). \end{cases}$$

Man bildet jetzt

$$\frac{\Delta_2 F_{dc}(J)}{J+\frac{1}{2}} = 4B' + 8D'(J+\tfrac{1}{2})^2 + 12F'(J+\tfrac{1}{2})^4 + \cdots$$

und bestimmt daraus die Konstanten in derselben Weise wie für den $^2\Sigma$-Zustand. Für $^2\Pi_{1/2}$, wo $\Delta_2 F_{dc}'(J)$ nur für einige wenige Werte gebildet werden kann, ist B_c' und B_d' für F_c' und F_d' bestimmt worden und der Mittelwert dieser beiden Konstanten wird dann B'. A ist mit Hilfe der Gleichung von Hill und van Vleck[2]) berechnet worden.

---

[1]) R. S. Mulliken u. A. Christy, Phys. Rev. **38**, 92, 1931.
[2]) E. L. Hill u. J. H. van Vleck, ebenda **32**, 262, 1928.

Tabelle 3. Kombinationen für die Berechnung der Konstanten in $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$, $v = 0$.

$J + \frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}$, $v = 0$				$^2\Pi_{3/2}$, $v = 0$	
	$R_2(J) - P_2(J) = \Delta_2 F_c'(J)$		$R_1(J) - P_1(J) = \Delta_2 F_d'(J)$		$R_1(J) - P_1(J) = \Delta_2 F_c'(J)$	$R_2(J) - P_2(J) = \Delta_2 F_d'(J)$
	0–0	0–1	0–0	0–1	0–0	0–0
2			26,69			
3			40,47		42,32	42,33
4			54,35		56,38	56,32
5	69,51		67,93		70,20	70,28
6	83,01		81,72		84,22	84,30
7	97,09	96,94	95,43	95,45	98,25	98,35
8		110,55	109,04	109,12	112,33	112,31
9	124,41	124,40	122,81	122,82	126,22	126,04
10	137,84	137,69	136,28	136,37	139 90	139,74
11	151,36	151,51	149,84	149,90	153,67	154,35
12	164,78		163,27	163,26	167,37	167,96
13	178,21	178,28	176,67	176,78	181,03	180,80
14	191,44	191,59	190,02	190,07	194,57	194,63
15	204,70	204,83	203,32	203,30	208,20	208,18
16	217,84	217,86	216,48	216,48	221,46	221,64
17	230,98	230,95	229,67	229,62	234,76	234,93
18	243,99	244,06	242,64	242,79	247,94	248,10
19	256,93	256,80	255,56		261,07	261,16
20	269,62	269,65	268,61	268,35	274,08	274,21
21	282,30	282,06	281,19	281,13	286,95	287,13
22	294,85		293,83	293,66		299,84
23	307,26		306,37	306,31	312,31	312,54
24	319,66		318,72			325,06
25	331,67		330,73		337,25	337,50
26	344,04		343,85	343,80	349,55	349,72
27	356,17		355,90	355,99	361,58	361,83
28	367,82		367,02		373,59	373,81
29	379,53		378,75		385,49	385,74
30	391,02		390,49		397,12	397,34
31	402,31		401,93		408,66	408,87
32	413,64		413,29		420,04	420,28
33	425,11		424,46		431,16	431,47
34	438,52		435,42		442,17	442,49
35	449,29		446,17		453,16	453,40
36	456,59		456,97		463,94	464,12
37	466,60		467,52		474,26	474,60
38	477,62		477,93		484,68	485,06
39	488,12				494,83	495,14
40	498,12				504,79	504,98
41	507,89				514,64	
42	517,46				524,24	524,64
43	527,01					534,07
44	536,25				543,02	542,98
45	545,12				551,87	552,05
46					560,68	560,83
47						569,40
48						577,73
49						586,08
50						594,02

Kombinationen für die Berechnung der Konstanten in $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$, $v = 1$ und in $^2\Pi_{3/2}$, $v = 2$.

$J+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}$, $v=1$				$^2\Pi_{3/2}$, $v=1$				$^2\Pi_{3/2}$, $v=2$	
	$\Delta_2 F_c'(J)$		$\Delta_2 F_d'(J)$		$\Delta_2 F_c'(J)$		$\Delta_2 F_d'(J)$		$\Delta_2 F_c'(J)$	$\Delta_2 F_d'(J)$
	1−1	1−0	1−1	1−0	1−1	1−0	1−1	1−0	2−1	2−1
4		54,70								53,89
5		68,39								67,26
6		81,74					82,69			80,72
7		95,23					96,28	96,21		94,02
8		108,44			110,04		109,98	109,89		107,96
9		121,71			123,62		123,74	123,44		120,80
10	134,97	135,09			137,05	137,15	137,06	136,96		133,60
11	148,25	148,02			150,31	150,50	150,65	150,46		147,22
12	161,43	161,31			163,84	163,77	163,95	164,02		
13	174,42	174,47			177,24	177,20	177,33	177,27		173,44
14	187,24	187,22			190,50	190,34	190,50	190,31	186,40	186,34
15	200,43	200,23			203,84	203,62	203,74		198,98	199,24
16	213,52	213,77			216,64	216,68	216,88	216,87	211,84	211,95
17	225,73	225,72			229,77	229,80	229,82	229,86	224,62	224,74
18	238,51		236,86		242,65	242,51	242,73	242,79	237,12	237,41
19	251,11	251,05	249,40	249,42	255,44	255,46	255,58	255,59	249,72	249,75
20	263,36	263,40	262,03	261,95	268,16	268,25	268,28	268,39	261,87	262,26
21	275,55	275,68	274,65	274,85	280,82	280,78	280,92	280,89	274,51	274,58
22		287,51	287,24	287,31	293,22	293,36	293,31	293,37		286,64
23			299,54	299,63	305,53	305 56	305,73	305,70		298,71
24			311,73	311,80	317,59	317,78	318,05	317,99		
25			323,91	323,79	329,80	329,88	330,16	330,05		
26				335,66	341,87	341,80	342,06	342,06		
27			347,44	347,41	353,55		353,86	353,90		
28			359,03	358,99	364,87	364,90	365,51	365,58		
29			370,53	370,46	377,08	376,89	376,88	377,04		
30				381,92	388,65			388,38		
31			393,24	392,94	399,31		399,68	399,71		
32			404,06		410,30		410,57	410,59		
33			414,65		421,55		421,70	421,74		
34					432,22		432,40	432,32		
35					442,64		443,09	442,83		

Die λ-Aufspaltung. Wenn man $F_d - F_c = \Delta\nu_{dc}$ aus der Gleichung (7) bildet, erhält man, da hier $|Y| > 1$: Fall a) ${}^2\Pi_{1/2}$; $\Delta\nu_{dc}(J) = \pm p(J+\frac{1}{2}) + \cdots$ mit dem —-Zeichen für A positiv und dem +-Zeichen für A negativ,

$$^2\Pi_{3/2}, \quad \Delta\nu_{dc}(J) = \pm\left(\frac{p}{y^2} + \frac{2q}{y}\right)\left(J - \frac{1}{2}\right)\left(J + \frac{1}{2}\right)\left(J + \frac{3}{2}\right) + \cdots$$

mit dem +-Zeichen für A positiv und dem —-Zeichen für A negativ. $\Delta\nu_{dc}$ wird jetzt aus der folgenden Gleichung erhalten:

$$\begin{aligned}\Delta\nu_{dc}(J+\tfrac{1}{2}) &= \pm\tfrac{1}{2}\left[\left(R_2(J) - Q_2(J)\right) - \left(Q_2(J+1) - P_2(J+1)\right)\right] \\ &= \pm\tfrac{1}{2}\left[\left(Q_1(J+1) - P_1(J+1)\right) - \left(R_1(J) - Q_1(J)\right)\right];\end{aligned}$$

mit dem +-Zeichen für ${}^2\Pi_{3/2}$ und dem —-Zeichen für ${}^2\Pi_{1/2}$.

Die Kurve mit $\Delta\nu_{dc}$ für ${}^2\Pi_{1/2}$, $v = 1$ als Ordinate und $J + \frac{1}{2}$ als Abszisse ist zwischen $J = 12\frac{1}{2}$ und $J = 20\frac{1}{2}$ eine Gerade ($p = 0{,}76$). Für höhere J-Werte biegt die Kurve um und nähert sich der Abszisse, was andeuten dürfte, daß für kleine J der Fall a) vorhanden ist, während der Zustand für höhere J gegen Fall b) geht. In dem Niveau $v = 0$ zeigt sich eine solche Verminderung der λ-Aufspaltung bei viel höheren J-Werten, wenn sie überhaupt je eintritt. $\Delta\nu_{dc}$ ist zwar für höhere J-Werte nicht mit $J + \frac{1}{2}$ proportional, aber bei $J = 39\frac{1}{2}$ hat noch keine Verminderung der Aufspaltung mit steigendem J angefangen. Doch sind die Verhältnisse bei den

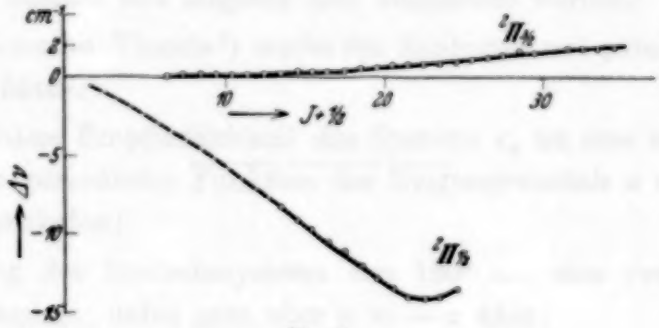


Fig. 2.
λ-Aufspaltung des Terms $v = 1$.

letzten J-Werten schwer zu überblicken wegen der Störung des c-Niveaus zwischen $J = 33\frac{1}{2}$ und $36\frac{1}{2}$, die oben erwähnt worden ist. Fig. 2 ist eine Kurve der λ-Aufspaltung des ${}^2\Pi$-Zustandes für $v = 1$. Hier folgt jetzt Tabelle 4 mit den Konstanten.

Tabelle 4.

Elektronenzustand	v	B	D	F	γ	p	q	A
$^2\Sigma$	0	3,3495	$-1{,}12 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-9}$	0,186			
	1	3,284	$-1{,}07 \cdot 10^{-4}$		0,182			
$^2\Pi_{1/2}$	0 c	3,464						
	0 d	3,435						
	0 dc	3,4495	$-1{,}10 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$		0,85	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	462
	1 c	3,402						
	1 d	3,353						
	1 dc	3,376	$-1{,}17 \cdot 10^{-4}$			0,76	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	468
$^2\Pi_{3/2}$	0	3,5222	$-1{,}22 \cdot 10^{-4}$	$3{,}1 \cdot 10^{-9}$				
	1	3,448	$-1{,}17 \cdot 10^{-4}$					
	2	3,372	$-1{,}19 \cdot 10^{-4}$					

Da p_0 und γ_0 mit $A \cdot B_v$ proportional sein sollen, würde man aus den Werten für $v = 0$ die Werte für $v = 1$ berechnen können. Diese berechneten Werte sind $\gamma = 0{,}182$ und $p = 0{,}84$. Für γ stimmt ja die Berechnung, aber für p weicht der berechnete von dem beobachteten Wert ziemlich erheblich ab. Weder für $v = 0$ noch für $v = 1$ sind jedoch die p-Werte streng konstant, und Übereinstimmung war darum kaum zu erwarten.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. E. Hulthén, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, für sein förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank sagen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Juni 1933.

Das Gesetz der geraden Linie bei Höhenstrahlungskoinzidenzen und seine experimentelle Gültigkeit.

Von **W. Kolhörster** in Potsdam und **L. Tuwim** in Paris.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1933.)

Das Gesetz der geraden Linie wird mit Hilfe der Tuwimschen Theorie allgemein für Koinzidenzen und Einzelstöße aus einer dem Taylorschen Satz gewissermaßen analogen Reihenentwicklung theoretisch abgeleitet. Durch Koinzidenzmessungen mit einer *G*-Anordnung wird dieses Gesetz für jede der drei ω-Hauptlagen dieser Anordnung experimentell bei Höhenstrahlungskoinzidenzen nachgewiesen. Die Abweichungen betragen in Seehöhe rund 2% für Messungen hinter 10 cm Blei, 4% für frei aufgestellte Apparatur. Auf Anwendungen dieses Gesetzes wird hingewiesen.

Die Stoßzahl *eines* Zählrohres hängt nach der Tuwimschen Zählrohrtheorie[1]) vom Quadrat des Sinus des Neigungswinkels der Zählrohrachse zur Vertikalen linear ab. Dies Gesetz der geraden Linie wurde für *ein* Zählrohr von Tuwim[2]) aus speziellen Ansätzen abgeleitet und von Kolhörster[3]) experimentell bestätigt.

Ein *analoges* Gesetz für koinzidierende Höhenstrahlen lassen die mit zwei Zählrohren in einer „*G*-Anordnung" erhaltene Meßreihen[4]) erkennen, welche zur Bestimmung der spezifischen Koinzidenzfähigkeit der Höhenstrahlung in Potsdam seit längerer Zeit ausgeführt werden.

Die Tuwimsche Theorie[1]) ergibt für Zählrohre mit parallelen Achsen folgende drei Sätze:

1. die mittlere Empfindlichkeit des Systems τ_α ist eine überall stetige und eindeutige periodische Funktion des Neigungswinkels α der Zählrohrachsen zur Vertikalen;

2. Drehung des Zählrohrsystems um 180° um eine vertikale Achse läßt τ_α unverändert; dabei geht aber α in $-\alpha$ über;

3. Drehung des Zählrohrsystems um eine horizontale Achse um 180° läßt τ_α unverändert; dabei geht aber α in $\pi - \alpha$ über.

---

[1]) L. Tuwim, Berliner Ber. 1931, S. 91, 360, 830; Journ. de phys. et le Radium (7) **3**, 614, 1932; (7) **4**, 138, 1933.

[2]) L. Tuwim, Berliner Ber. 1931, S. 360; dort S. 370, Formel (66).

[3]) W. Kolhörster, Berliner Ber. 1932, S. 39.

[4]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, Naturwissensch. **20**, 657, 1932.

Tabelle 1.

	Hinter 10 cm Blei allseitig						Mittel Panzer	
	VI		VII		VIII			
$\frac{K\,90{,}90}{K\,0{,}90}$	$\frac{2{,}187}{6{,}903} = 31{,}7\,\%$		$\frac{2{,}923}{7{,}175} = 40{,}7\,\%$		$\frac{2{,}747}{8{,}155} = 33{,}7\,\%$		$\frac{2{,}620'}{7{,}410'} = 35{,}4\,\%$	
$K\,45{,}90$	4,545′		5,049′		5,451		5,015′	
Mittl. Abweichung	0,303′	6,7 %	0,187′	3,71 %	0,243	4,45 %	0,124′	2,6 %
Max. Abweichung	0,55′	12,2 %	0,39′	7,75 %	0,51′	9,36 %	0,23′	4,6 %
$\frac{K\,0{,}45}{K\,90{,}45}$	$\frac{7{,}057}{7{,}096} = 99{,}4\,\%$		$\frac{7{,}521}{8{,}207} = 91{,}6\,\%$		$\frac{8{,}120}{8{,}918} = 93{,}3\,\%$		$\frac{7{,}566}{8{,}074} = 93{,}8\,\%$	
$K\,45{,}45$	7,077′		7,864′		8,519′		7,820′	
Mittl. Abweichung	0,301′	4,8 %	0,285′	3,63 %	0,196′	2,23 %	0,160′	2,0 %
Max. Abweichung	0,61′	8,6 %	0,45′	5,72 %	0,40′	4,69 %	0,25′	3,2 %
$\frac{K\,0{,}0}{K\,90{,}0}$	$\frac{7{,}038}{14{,}800} = 47{,}5\,\%$		$\frac{8{,}008}{15{,}468} = 51{,}7\,\%$		$\frac{8{,}016}{16{,}334} = 49{,}0\,\%$		$\frac{7{,}719}{15{,}569} = 49{,}6\,\%$	
$K\,45{,}0$	10,919′		11,738′		12,175′		11,644′	
Mittl. Abweichung	0,59′	5,4 %	0,278′	2,36 %	0,203′	1,67 %	0,214′	1,8 %
Max. Abweichung	1,25′	11,4 %	0,48′	4,08 %	0,50′	4,12 %	0,30′	2,6 %
$\frac{\frac{1}{4}\,\Sigma\,K\,0}{\frac{1}{4}\,\Sigma\,K\,90}$	$\frac{7{,}008}{7{,}800} = 89{,}7\,\%$		$\frac{7{,}565}{8{,}699} = 86{,}9\,\%$		$\frac{8{,}102}{9{,}226} = 87{,}8\,\%$		$\frac{7{,}559}{8{,}575} = 88{,}2\,\%$	
$\frac{1}{4}\,\Sigma\,K\,45$	7,404′		8,132′		8,664′		8,067′	
Mittl. Abweichung	0,306′	4,2 %	0,185′	2,38 %	0,149′	1,72 %	0,110′	1,4 %
Max. Abweichung	0,46′	6,0 %	0,38′	4,67 %	0,31′	3,46 %	0,16′	2,0 %

	Frei, 135 cm über dem Beton-Bodenpanzer						Mittel frei	
	IX		X		XI			
$\frac{K\,90{,}90}{K\,0{,}90}$	$\frac{2{,}144}{7{,}780} = 27{,}6\,\%$		$\frac{3{,}093}{8{,}153} = 38{,}0\,\%$		$\frac{2{,}400}{6{,}482} = 37{,}0\,\%$		$\frac{2{,}593}{7{,}557} = 34{,}3\,\%$	
$K\,45{,}90$	4,962′		5,623′		4,441′		5,075′	
Mittl. Abweichung	0,271′	4,37 %	0,131′	2,37 %	0,430′	9,9 %	0,220′	4,33 %
Max. Abweichung	1,45′	29,2 %	0,80′	14,45 %	0,55′	12,4 %	0,45′	8,86 %
$\frac{K\,0{,}45}{K\,90{,}45}$	$\frac{7{,}619}{8{,}997} = 84{,}7\,\%$		$\frac{8{,}771}{10{,}175} = 86{,}2\,\%$		$\frac{6{,}826}{7{,}416} = 92{,}0\,\%$		$\frac{7{,}746}{8{,}858} = 87{,}4\,\%$	
$K\,45{,}45$	8,308′		9,473′		7,121′		8,302′	
Mittl. Abweichung	0,417	4,84 %	0,367′	3,87 %	0,365′	5,13 %	0,323′	3,89 %
Max. Abweichung	0,76′	9,14 %	0,74′	7,81 %	0,55′	7,72 %	0,50′	6,02 %
$\frac{K\,0{,}0}{K\,90{,}0}$	$\frac{7{,}652}{16{,}278} = 47{,}0\,\%$		$\frac{8{,}572}{18{,}064} = 47{,}4\,\%$		$\frac{7{,}141}{13{,}843} = 51{,}6\,\%$		$\frac{7{,}795}{16{,}055} = 48{,}5\,\%$	
$K\,45{,}0$	11,965′		13,318′		10,492′		11,925′	
Mittl. Abweichung	0,423′	3,54 %	0,460′	3,45 %	0,661′	6,3 %	0,311′	2,6 %
Max. Abweichung	0,87′	7,27 %	0,80′	6,00 %	1,09′	10,3 %	0,49′	4,12 %
$\frac{\frac{1}{4}\,\Sigma\,K\,0}{\frac{1}{4}\,\Sigma\,K\,90}$	$\frac{7{,}671}{9{,}091} = 84{,}8\,\%$		$\frac{8{,}588}{10{,}368} = 82{,}6\,\%$		$\frac{6{,}824}{7{,}780} = 87{,}8\,\%$		$\frac{7{,}686}{9{,}096} = 84{,}5\,\%$	
$\frac{1}{4}\,\Sigma\,K\,45$	8,381′		9,478′		7,302′		8,391′	
Mittl. Abweichung	0,284′	3,39 %	0,255′	2,69 %	0,388′	5,32 %	0,181′	2,14 %
Max. Abweichung	0,46′	5,50 %	0,42′	4,42 %	0,60′	8,22 %	0,32′	3,83 %

Aus den Sätzen 1 und 2 folgt, daß τ_θ eine eindeutige und stetige Funktion von $\cos\alpha$ ist und somit nach den allgemeinen Sätzen der Funktionentheorie in eine nach Kugelfunktionen des Kosinus des Winkels α fortschreitende, gleichmäßig und absolut konvergente Reihe entwickelt werden kann; wegen Satz 3 treten in dieser Reihe nur gerade Ordnungen auf. Man hat also

$$\tau_\theta = b_0 + b_1 P_2(\cos\alpha) + b_2 P_4(\cos\alpha) + \cdots + b_n P_{2n}(\cos\alpha) + \cdots, \quad (1)$$

wo $b_0, b_1, \ldots, b_2$ Funktionen von θ und der anderen Variabeln sind, insbesondere

$$b_0 = \int_{\alpha=0}^{\alpha=\frac{\pi}{2}} \tau_\theta \sin\alpha \, \mathrm{d}\alpha. \quad (2)$$

Allgemein ist

$$K_{\mu H}(\alpha,\omega) = 2\pi K_0\left[2rl\sqrt{1+\left(\frac{\pi}{2}\frac{r}{l}\right)^2}\right]_{\text{minimum}} \cdot \int_{\theta=0}^{\theta=\frac{\pi}{2}} e^{-\mu H \sec\theta} \tau_\theta \sin\theta \, \mathrm{d}\theta, \quad (3)$$

Für $\mu H = 0$ muß offenbar $K(\alpha,\omega)$ unabhängig von α (und selbstverständlich auch von ω) sein. Dies ergibt

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=\frac{\pi}{2}} K_0(\alpha,\omega)\sin\alpha \, \mathrm{d}\alpha = K_0(\alpha,\omega). \quad (4)$$

Multipliziert man nun für $\mu H = 0$ beide Seiten von (3) mit $\sin\alpha \, \mathrm{d}\alpha$ und integriert darauf nach $\mathrm{d}\alpha$ von 0 bis $\pi/2$, so erhält man bei Berücksichtigung von (2) und (4) die Beziehung

$$K_0(\alpha,\omega) = 2\pi K_0\left[2rl\sqrt{1+\left(\frac{\pi}{2}\frac{r}{l}\right)^2}\right]_{\text{minimum}} \cdot \int_{\theta=0}^{\theta=\frac{\pi}{2}} b_0 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta. \quad (5)$$

(1) in (3) ergibt aber

$$K_{\mu H}(\alpha,\omega) = 2\pi K_0\left[2rl\sqrt{1+\left(\frac{\pi}{2}\frac{r}{l}\right)^2}\right]_{\text{minimum}}$$

$$\cdot\left[\int_{\theta=0}^{\theta=\frac{\pi}{2}} e^{-\mu H\sec\theta} b_0 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta + P_2(\cos\alpha)\int_{\theta=0}^{\theta=\frac{\pi}{2}} e^{-\mu H\sec\theta} b_1 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta + \cdots\right]. \quad (6)$$

Der Vergleich von (5) und (6) zeigt, daß die Reihe in (6) für $\mu H = 0$ identisch verschwindet mit Ausnahme des Gliedes nullter Ordnung. Für

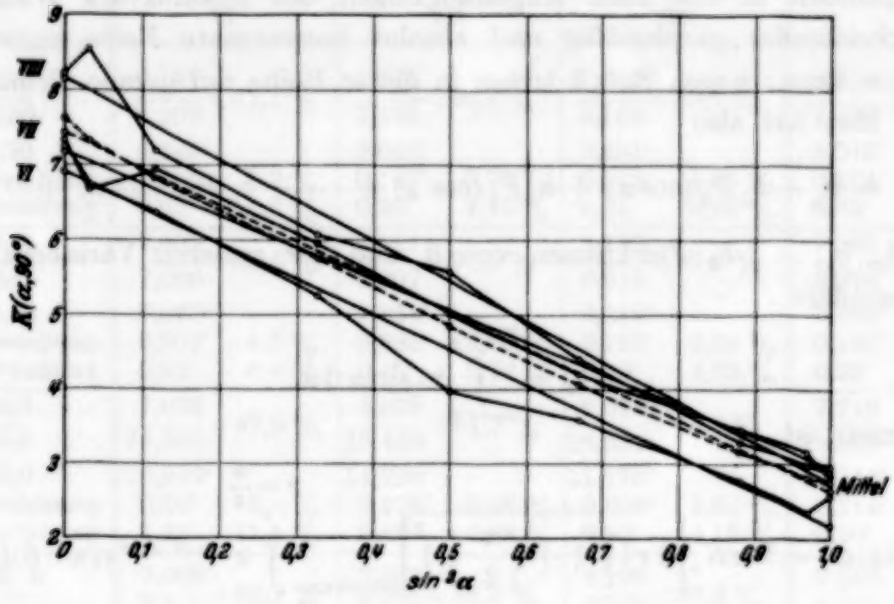


Fig. 1.

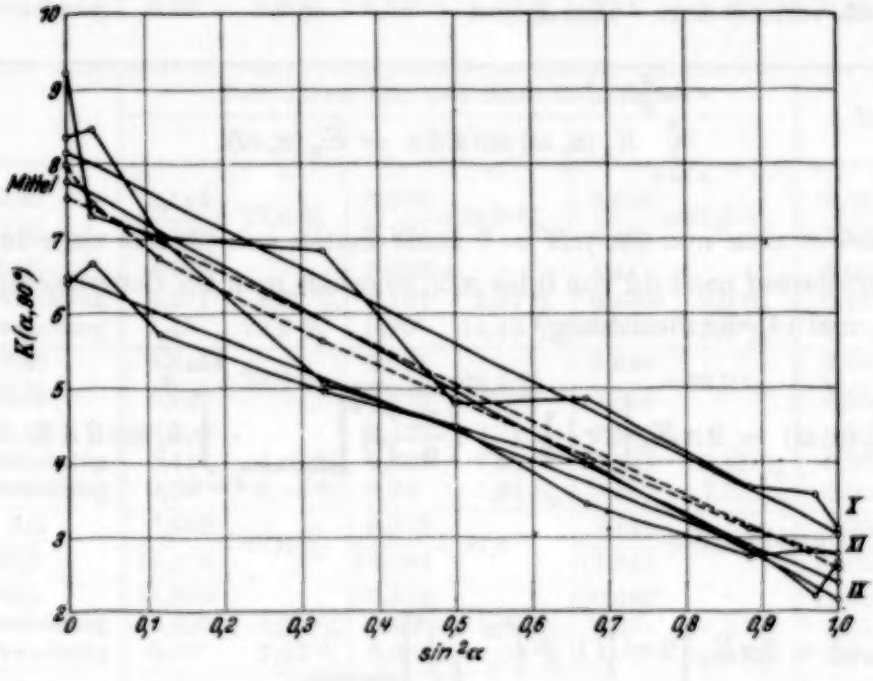


Fig. 2.

kleine μH kann man sich deshalb auf die erste Näherung beschränken (mit Ausnahme von Grenzfällen, wie z. B. Gültigkeitsbereich des Gesetzes

der inversen Quadrate) und erhält so für Koinzidenzen das *Gesetz der geraden Linie*

$$K_{\mu H}(\alpha, \omega) = K_{\mu H}(0^0, \omega) + [K_{\mu H}(90^0, \omega) - K_{\mu H}(0^0 \omega)] \sin^2 \alpha, \quad (7)$$

analog wie für ein Zählrohr

$$N_{\mu H}(\alpha) = N_{\mu H}(0^0) + [N_{\mu H}(90^0) - N_{\mu H}(0^0)] \sin^2 \alpha. \quad (8)$$

Die Ergebnisse von sechs Meßreihen mit einer G-Anordnung ($r_v = r_\varrho = 1{,}4$ cm innere Radien, $l_v = 44{,}8$, $l_\varrho = 16{,}2$ cm wirksame Drahtlängen),

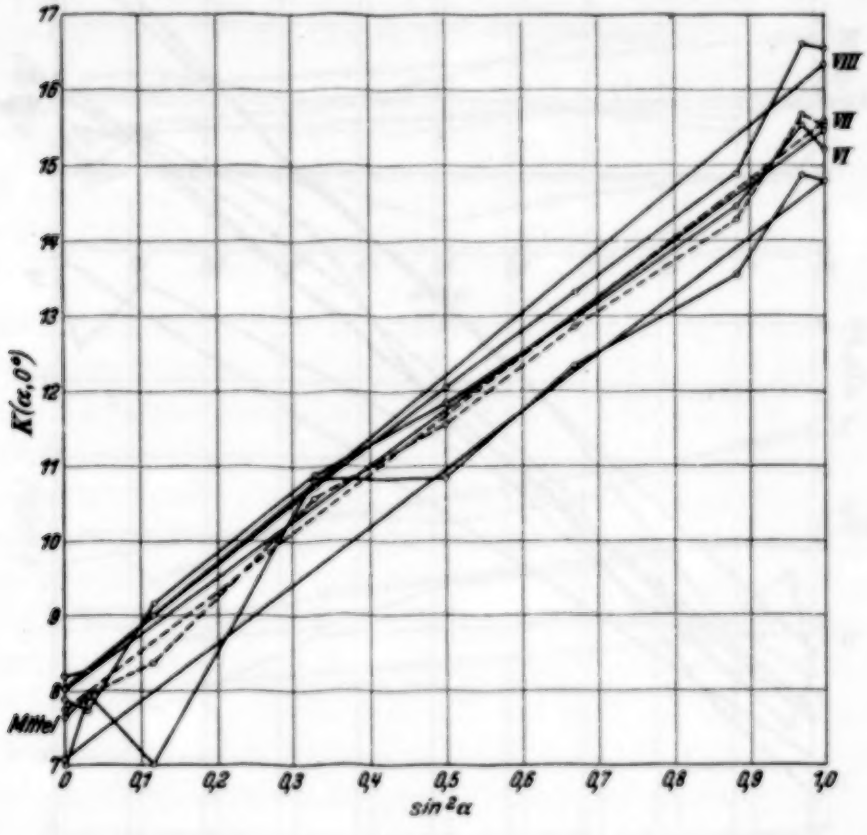


Fig. 3.

je drei mitten in einem 10 cm-Altbleipanzer von $45 \times 55 \times 65$ cm³ lichter Weite, je drei in freier Luft bei 135 cm Abstand vom Bodenbetonpanzer sind in Tabelle 1 zusammengestellt, in den Fig. 1 bis 6 gezeichnet. Die römischen Ziffern bedeuten die Meßreihen. Mit Bleipanzer wurden insgesamt 89998, in freier Luft 80648 systematische Koinzidenzen gezählt. Jeder der neun Meßpunkte einer Reihe konnte so im Mittel durch 1000 Koinzidenzen belegt werden. Zur Bestimmung der zufälligen Koinzidenzen

dienten die bei *jeder Messung gleichzeitig mit den Koinzidenzen gezählten Einzelstöße der beiden Rohre.* Dies wurde durch eine besondere, einfache Schaltung der Verstärkeranordnung ermöglicht. Die Zeitkonstante der Koinzidenzanordnung beträgt 0,00167 ± 0,00012 Sekunden.

Alle in den Figuren gezeichneten Geraden sind objektiv nach der Korrelationsmethode berechnet. Die maximalen Abweichungen der einzelnen

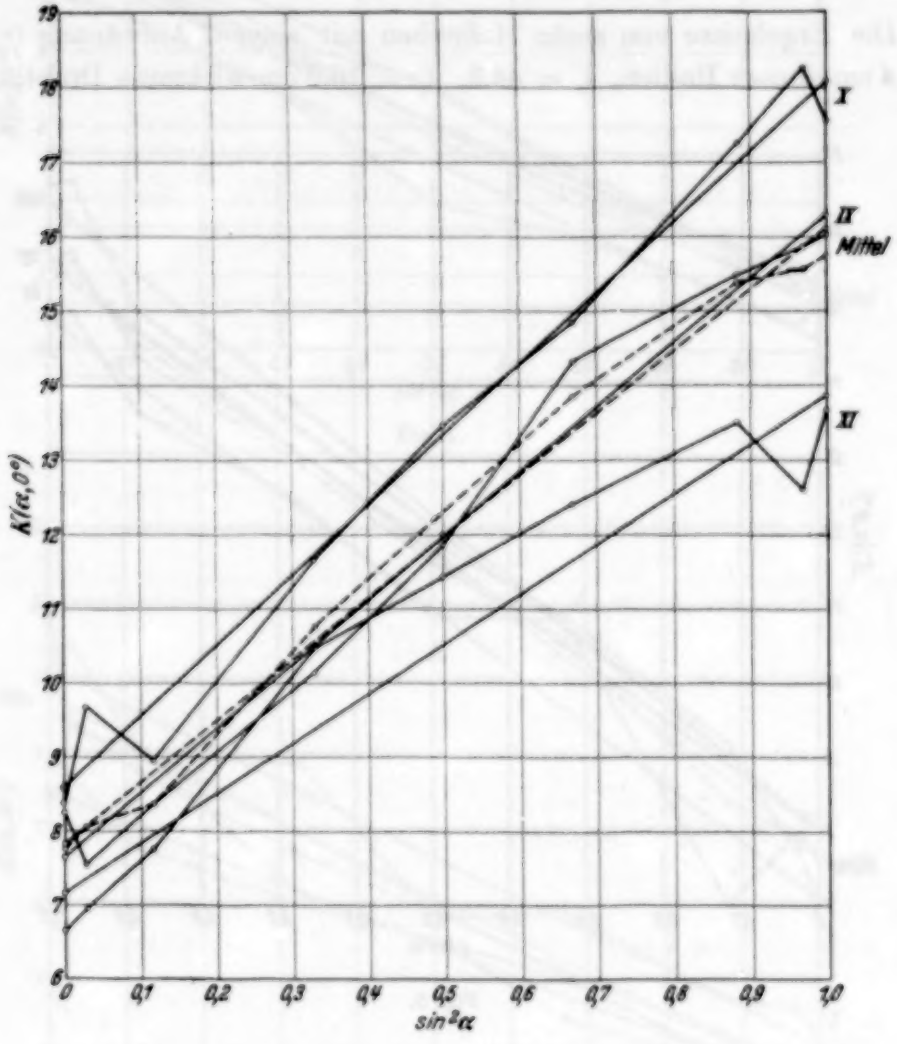


Fig. 4.

Meßpunkte in Prozenten des Mittelwertes $K\ (45^0, \omega)$, sowie die mittleren Abweichungen sind in der Tabelle 1 angegeben. Die maximalen Abweichungen liegen bei den Panzermessungen um 3%, mit einer Ausnahme 4,6%, bei den Messungen in freier Luft bei 5%, mit einer Ausnahme 8,9%. Die mittleren Abweichungen betragen rund 2 bzw. 4%.

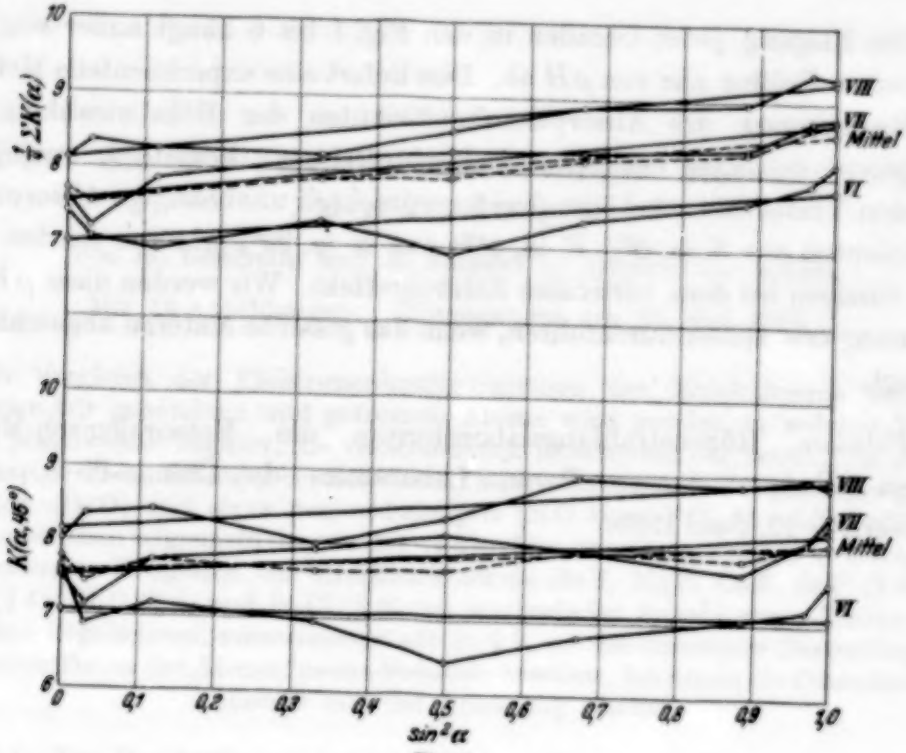

$\frac{1}{2}\Sigma K(\alpha)$
$K(\alpha, 45°)$
VIII
VII
Mittel
VI
$\sin^2\alpha$

Fig. 5.

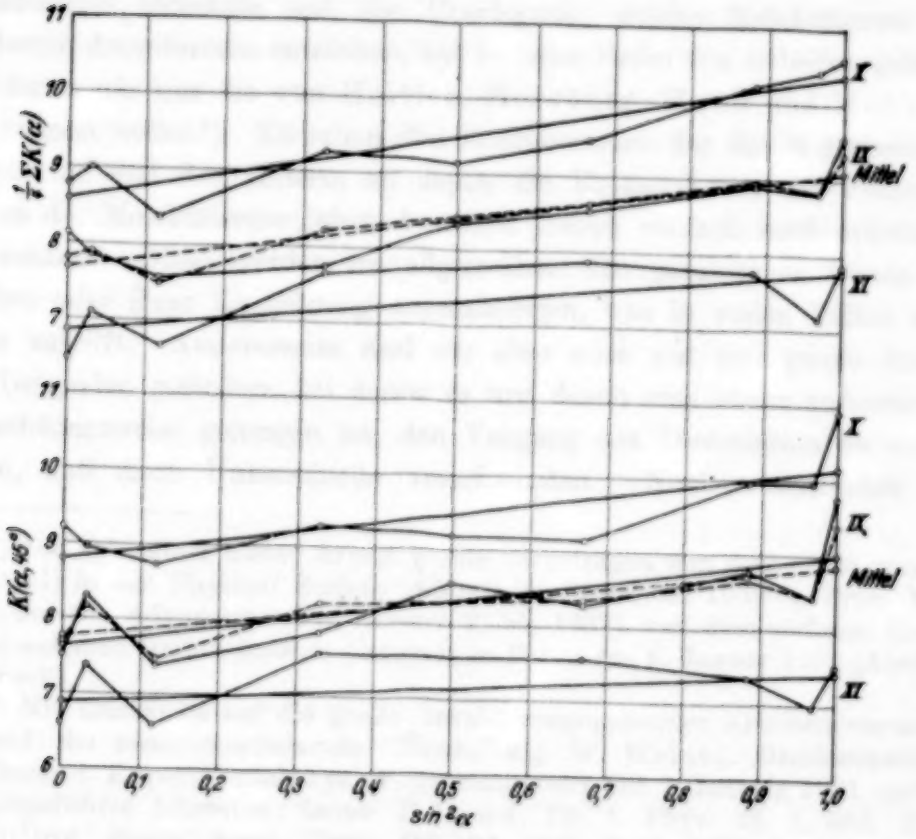

$\frac{1}{2}\Sigma K(\alpha)$
$K(\alpha, 45°)$
X
IX
Mittel
XI
$\sin^2\alpha$

Fig. 6.

Die Neigung jeder Geraden in den Fig. 1 bis 6 hängt außer von geometrischen Größen nur von μH ab. Dies liefert eine experimentelle Methode zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung, die derjenigen aus dem vertikalen Zählrohreffekt mathematisch analog ist, aber den Vorteil hat, daß hier drei experimentell unabhängige Absorptionskoeffizienten aus $K\ (\alpha, 0^0)$, $K\ (\alpha, 45^0)$ und $K\ (\alpha, 90^0)$ erhalten werden statt eines einzigen bei dem vertikalen Zählrohreffekt. Wir werden diese μH-Bestimmung erst später durchführen, wenn das gesamte Material abgeschlossen vorliegt.

Potsdam, Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums; *Paris*, Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université 13. Juni 1933.

Über die Dissoziation zweiatomiger Moleküle mit p-p-Bindung[1]).

Von **H. Lessheim** und **R. Samuel** in Aligarh, Br.-Indien.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1933.)

Durch Vergleich der Elektronenkonfigurationen der Molekülterme und der Energien für gebundene und getrennte Atome wird gezeigt, in welcher Weise, sei es positiv oder negativ, die verschiedenen Elektronen der beteiligten Atome die Festigkeit der Bindung beeinflussen. Das wird zuerst am Beispiel eines geradzahligen (BeO) und eines ungeradzahligen (NO bzw. PO) Moleküls erläutert (§ 1) und dann allgemein begründet (§ 2). Die Resultate werden bestätigt an den weiteren Beispielen der Erdalkalifluoride BeF, MgF, CaF, SrF (§ 3), an AlO (§ 4), PbO (§ 5) und SnCl (§ 6) mit wechselnder Anzahl von p-Elektronen. Aus den Ergebnissen, zusammengefaßt in § 7, sei die besondere Bedeutung der anomalen Terme der Atome für die Moleküle erwähnt, bei denen die Dissoziationsenergie mit der Anregung wächst.

§ 1. Die Beschäftigung mit den Potentialkurven der Elektronenterme zweiatomiger Moleküle und die Überlegung, welche Molekülterme aus gegebenen Atomtermen entstehen, hat zu einer Reihe von Arbeiten geführt, von denen wir nur die von Heitler, Herzberg, Hund und Mullikan hier nennen wollen[2]). Zwischen den Energiewerten der direkt gemessenen Atomterme und den Ziffern, zu denen die Extrapolation der Potentialkurven der Molekülterme führt, bestehen jedoch vielfach noch erhebliche Differenzen. Diese werden im allgemeinen den gemessenen Daten der Banden oder ihrer Einordnung zugeschrieben, was in vielen Fällen auch sicher zutrifft. Andererseits sind wir aber auch auf eine ganze Anzahl von Beispielen gestoßen, bei denen es uns durch eine etwas andersartige Betrachtungsweise gelungen ist, den Vorgang der Dissoziation so aufzuklären, daß diese Unterschiede verschwinden. Noch wesentlicher ist,

---

[1]) Die Grundidee dieser Arbeit wurde vorgetragen von dem einen von uns (Samuel) in der Physical Society Aligarh im Dezember 1932 (s. Proc. Musl. Assoc. for the Advancement of Science **2**, 55, 1932), von dem anderen (Lessheim) auf dem Indian Science Congress in Patna am 6. Januar 1933 (Abstract im Druck).

[2]) Mit Rücksicht auf die große Anzahl vorangehender Arbeiten verweisen wir auf die zusammenfassende Darstellung W. Weizel, Bandenspektren, Handbuch d. Experimentalphys., Ergänzungswerk Bd. 1, Leipzig 1931 und die dort angeführte Literatur; ferner F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 565, 1932; L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 3225, 1931.

daß sich dabei einige Regelmäßigkeiten von allgemeinerer Bedeutung ergeben.

Ein solches Beispiel ist das BeO. Mulliken gibt als wahrscheinlich an, daß der tiefere Zustand der $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Banden der Normalzustand des Moleküls ist und aus dem Grundzustand des Be (^1S) und dem angeregten ^1D-Term des O hervorgeht. Er gibt für diesen Zustand die Elektronenkonfiguration $\sigma^2\pi^4$ an. Der angeregte Zustand wäre demgemäß mit $\sigma\pi^4\sigma$ zu identifizieren. Dagegen spricht folgendes: Die Verfolgung der Potentialkurven des Moleküls in beiden Zuständen ergibt eine Atomanregung von 4,46 Volt. Die nächsten über dem ^1S-Term liegenden Zustände des Be sind die Terme ^3P mit 2,70 Volt, ^1P mit 5,25 Volt und ^3S mit 6,43 Volt. Die nächsten Terme des O sind ^1S mit 2,21 Volt und ^5S mit 7,64 Volt über dem ^1D-Term. Alle anderen Terme beider Atome liegen höher, so daß eine Differenz von 4,46 Volt in dieser Weise nicht zu erklären ist.

Herzberg nimmt im Gegensatz zu Mulliken an, daß die Bindung bereits von dem angeregten ^3P-Term des Be ausgeht, der mit dem ^3P-Term des O den Grundzustand $\sigma^2\pi^4$ des Moleküls bildet. Der ^3S-Zustand des Be soll dann mit dem normalen O-Atom zum angeregten Molekülzustand führen. Dagegen spricht erstens, daß der Abstand $^3S - {}^3P$ gleich 3,72 Volt ist gegen den Sollabstand von 4,46 Volt, zweitens, daß die von ihm vorgeschlagenen Elektronenkonfigurationen eine Verkleinerung der Dissoziationsenergie mit der Anregung ergeben. Die beiden Terme unterscheiden sich bei ihm ebensowohl wie bei Mulliken dadurch, daß der Grundzustand $\sigma^2\pi^4$ nur volle Gruppen besitzt, von denen eine im angeregten Zustand $\sigma\pi^4\sigma$ aufgespalten wird. Die Bindung wird also gelockert. In Wirklichkeit ist aber die Dissoziationsenergie des Grundzustandes 5,66 Volt, die des angeregten Terms 7,50 Volt.

Wir stimmen mit Herzberg darin überein, daß der Grundzustand des Be zur Bindung mit einem O-Atom, wenn nicht zur Bindung überhaupt, ungeeignet ist. Alle Anzeichen sprechen dafür, daß eine abgeschlossene Gruppe von zwei s-Elektronen im ^1S-Zustand ähnlich wie eine He-Konfiguration wirkt, und daß alle daraus resultierenden Terme des Zweizentrensystems Potentialkurven ohne Minima oder mit sehr flachen Minima bei großen Kernabständen haben. Jedenfalls ist bisher eine Bindung von dieser Konfiguration aus nicht bekannt. Be ($1s^2\ 2s^2\ ^1S$) ist daher als Dissoziationsprodukt des BeO ausgeschlossen.

Bei den Molekülen, die nur aus Elementen der zweiten Periode des periodischen Systems bestehen, sprechen alle Anzeichen dafür, daß sie

bei solchen Kernabständen gebunden werden, bei denen die sogenannte „promotion" der Elektronen schon ziemlich weit vorgeschritten ist. Zu diesen Molekülen gehört auch BeO. Die energetische Reihenfolge der Elektronengruppen ist daher mit

$$K_1\ K_2\ 2s\sigma\,(2s)\ 2p\pi\,(2p)\ 3p\sigma\,(2s)\ 3d\sigma\,(2p)$$

anzugeben. Betrachten wir *den* $^1\Sigma$-Zustand, der die Elektronenkonfiguration

$$K_1\ K_2\ 2s\sigma^2\,(2s)\ 2p\pi^4\,(2p)\ 3p\sigma\,(2s)\ 3d\sigma\,(2p)$$

besitzt, so sehen wir, daß er aus Atomen hervorgeht, die außerhalb der K-Schalen drei s- und fünf p-Elektronen haben. Ein solcher Zustand dissoziiert also in O ($K\,2s^2\,2p^4$) und Be ($K\,2s\,2p$). Zu diesen Elektronenanordnungen gehören sowohl Triplett- wie Singuletterme. Die Singulettterme sind auszuschließen. Um im Molekül einen $^1\Sigma$-Term zu ergeben, müßten beide Atome in Singulettzuständen sein. Es ist aber nicht anzunehmen, daß dann eine Bindung überhaupt zustande kommt; jedenfalls ist kein Fall bekannt, der zur Annahme einer solchen Bindung zwingt. Ferner besitzen sie eine sehr viel geringere Wahrscheinlichkeit, so daß nicht einzusehen wäre, warum die zu ihnen gehörenden Banden beobachtet sein sollten, die zu den Triplettermen gehörenden aber nicht. Unter Zugrundelegung der Singuletterme wäre auch eine zahlenmäßige Übereinstimmung mit dem 4,46 Volt-Termabstand nicht zu erreichen. Die einzig übrigbleibende Möglichkeit ist daher, daß BeO

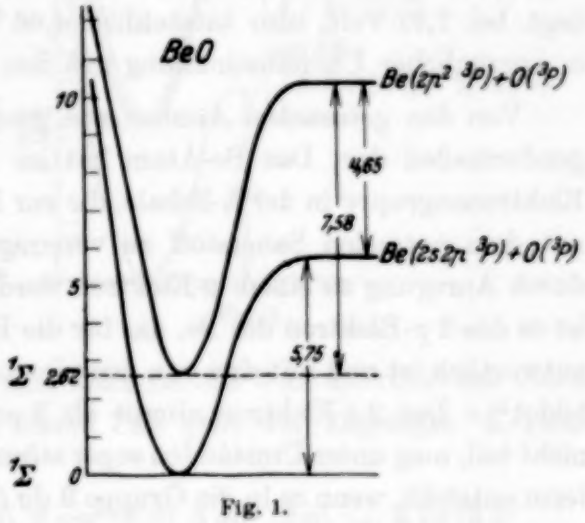


Fig. 1.

$$^1\Sigma\ [K_1\ K_2\ 2s\sigma^2\,(2s)\ 2p\pi^4\,(2p)\ 3p\sigma\,(2s)\ 3d\sigma\,(2p)]$$

in Be ($K\,2s\,2p\ ^3P$) und O ($K\,2s^2\,2p^4\ ^3P$) dissoziiert, d. h. in O im Normalzustand und in Be im tiefsten zur Bindung geeigneten Zustand. Dieser Molekülzustand ist daher der *untere* Zustand der betrachteten Bande.

Im oberen Zustand der Bande ist die Dissoziationsenergie größer, die Bindung fester. Das kann in diesem Falle keinen anderen physikalischen Grund haben, als daß durch die Anregung eine volle Elektronengruppe wiederhergestellt wird statt der beiden einzelnen nicht bindenden σ-Elek-

tronen. Damit ergibt sich zwangsläufig, daß das 3 $p\sigma$-Elektron nach 3 $d\sigma$ angeregt wird. Der obere $^1\Sigma$-Term hat also die Konfiguration

$$\mathrm{Be\,O}\ \ ^1\Sigma\ [K_1\ K_2\ 2s\sigma^2\,(2s)\ 2p\pi^4\,(2p)\ -\ 3d\sigma^2\,(2p)].$$

Von diesem Zustand dissoziiert das Molekül in zwei Atome mit zusammen zwei s- und sechs p-Elektronen in der L-Schale. Mit Sauerstoff im Normalzustand $2s^2\ 2p^4\ ^3P$ ergibt sich für Be die Konfiguration $2p^2$ in der Außenschale. Die anderen Möglichkeiten, Be (s^2) + O (p^6) und Be (sp) + O $(s\,p^5)$ sind nicht nur aus den oben erwähnten Gründen, sondern auch wegen der Höhe der O-Terme auszuschließen.

Verlangt wird also neben dem Normalzustand des O ein zur Konfiguration $2p^2$ gehörender sogenannter *anomaler* Term des Be. Der tiefste von ihnen, der auch der einzige Tripletterm ist, ist der Term $2p^2\ ^3P$. Er liegt bei 7,37 Volt, also tatsächlich 4,66 Volt über dem $2s\,2p\ ^3P$-Term, in vorzüglicher Übereinstimmung mit den 4,46 Volt, die die Bande liefert.

Von den getrennten Atomen aus gesehen stellt sich der Vorgang folgendermaßen dar: Das Be-Atom hat im Grundzustand eine geschlossene Elektronengruppe in der L-Schale, die zur Bindung ungeeignet ist. Um sich mit dem normalen Sauerstoff zu vereinigen, muß eines der s-Elektronen durch Anregung zu einem p-Elektron werden (Be $1s^2\ 2s\ 2p\ ^3P$). Offenbar ist es das 2 p-Elektron des Be, das für die Bindung im unteren Zustand verantwortlich ist und mit drei von den vier p-Elektronen des O die π^4-Gruppe bildet[1]). Das 2 s-Elektron nimmt als 3 $p\sigma$ $(2s)$-Elektron an der Bindung nicht teil, mag unter Umständen sogar störend wirken. Der nächste Molekülterm entsteht, wenn es in die Gruppe 3 $d\sigma$ $(2p)$ angeregt und ein p-Elektron des Atoms wird[2]). Das Be-Atom verbindet sich also mit O (^3P) zu einem BeO-Molekül mit *größerer* Dissoziationsenergie, wenn beide 2 s-Elektronen zu 2 p-Elektronen geworden sind, die sich mit den vier 2 p-Elektronen des O zu zwei vollen Gruppen vereinigen. Dadurch werden wir in solchen Fällen zwangsläufig zu anomalen Termen geführt. Infolge der schwierigeren Anregungsbedingungen sind ihre Zahlenwerte experimentell weniger bekannt. Sie haben deshalb in den Bandenspektren bisher kaum Beachtung gefunden, obwohl sie im Atomspektrum an sich die gleiche Bedeutung wie die normalen Terme haben.

---

[1]) Eine Bindung durch das 2 s-Elektron würde eine Aufspaltung der $2s^2$-Gruppe des O verlangen und für den angeregten Term zu Konsequenzen führen, die mit dem wirklichen Verlauf der Potentialkurven nicht übereinstimmen.

[2]) Der einzige Molekülterm, der vielleicht dazwischen liegen könnte, wäre ein $^2\Pi_i$-Term.

Wir betrachten nunmehr ein Molekül mit ungerader Elektronenzahl, z. B. das NO. Der Grundzustand $^2\Pi$ besitzt folgende Elektronenkonfiguration[1]):

$$K_1\ K_2\ 2\,s\sigma^2\,(2\,s)\ 3\,p\sigma^2\,(2\,s)\ 2\,p\pi^4\,(2\,p)\ 3\,d\sigma^2\,(2\,p)\ 3\,d\pi\,(2\,p)$$

und dissoziiert in N ($2s^2\ 2p^3\ ^4S$) und O ($2s^2\ 2p^4\ ^3P$). Das ist dasselbe, was sich — ebenso wie auch die Konfigurationen der anderen Molekülterme — in mehr oder weniger ähnlicher Form schon bei Mulliken und Herzberg findet. Offen ist nur die Frage, wie die Bindung zustande kommt. Die sechs in geschlossenen Gruppen gebundenen p-Elektronen sind entweder zwei p-Elektronen des Stickstoffs und vier p-Elektronen des Sauerstoffs; dann geht das siebente in $3\,d\pi$ gebundene Elektron bei der Dissoziation zum Stickstoff. Oder aber von den erwähnten sechs p-Elektronen gehen je drei zum Stickstoff und zum Sauerstoff; dann ist das $3\,d\pi$-Elektron das vierte p-Elektron des Sauerstoffs. Im ersten Fall geht der angeregte $^2\Sigma$-Term mit der Konfiguration

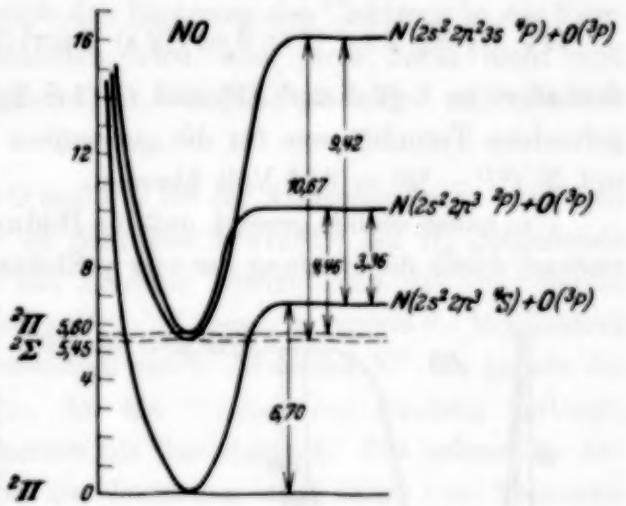


Fig. 2.

$$K_1\ K_2\ 2\,s\sigma^2\,(2\,s)\ 3\,p\sigma^2\,(2\,s)\ 2\,p\pi^4\,(2\,p)\ 3\,d\sigma^2\,(2\,p)\ -\ 3\,s\sigma\,(3\,s)$$

bei der Dissoziation über in N ($2s^2\ 2p^2\ 3s\ ^4P$) und O ($2s^2\ 2p^4\ ^3P$), im zweiten Fall in N ($2s^2\ 2p^3\ ^4S$) und O ($2s^2\ 2p^3\ 3s\ ^5S$). Die sich aus der Extrapolation der Potentialkurven ergebende Termdifferenz ist 9,42 Volt, was innerhalb der erreichbaren Genauigkeit ebenso mit der Termdifferenz N ($^4P - ^4S$) = 10,29 Volt übereinstimmt wie mit O ($^5S - ^3P$) = 9,10 Volt. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich daher von diesem Gesichtspunkt aus nicht treffen. Die Frage kann aber eindeutig beantwortet werden, da die gleiche Bande beim PO bekannt ist. Wenn die Anregung des Moleküls auf die Anregung eines zum Sauerstoff gehenden Elektrons zurückzuführen wäre, dann müßte die Extrapolation der Potential-

[1]) Wegen des geringeren Kernabstandes ist die Gruppe $3\,p\sigma\,(2\,s)$ vermutlich schon im Verhältnis zu anderen Gruppen fester gebunden als bei BeO; für das Folgende ist das jedoch ohne Bedeutung.

kurven dieselbe Termdifferenz von etwa 10 Volt liefern wie bei NO. Sie ergibt aber nur 6,44 Volt, was mit keinem Term des O übereinstimmt, wohl aber ausgezeichnet zu der Termdifferenz $^4P - {}^4S$ des P mit 6,90 Volt paßt. Die Vermutung von Herzberg, daß es sich bei NO um den ^5S-Term des Sauerstoffs handelt, ist damit widerlegt. Wir werden sofort zeigen, daß auch andere Gründe für eine Anregung des Stickstoffs sprechen und daß die neue Zuordnung zu neuen wesentlichen Gesichtspunkten führt.

Der obere $^2\Pi$-Term des NO

$$^2\Pi\colon\ K_1\ K_2\ 2s\sigma^2\,(2s)\ 3p\sigma^2\,(2s)\ 2p\pi^3\,(2p)\ 3d\sigma^2\,(2p)\ 3d\pi^2\,(2p)$$

dissoziiert in N $(2s^2\ 2p^3\ ^2P)$ und O $(2s^2\ 2p^4\ ^3P)$; die aus den β-Banden gefundene Termdifferenz für die getrennten Atome von 3,36 Volt stimmt mit N $(^2P - {}^4S) = 3{,}55$ Volt überein.

Wir haben soeben gezeigt, daß die Bildung der NO-Molekel im Grundzustand durch die Bindung der vier p-Elektronen des O mit zwei von den p-Elektronen des N erfolgt. Das steht auch in Übereinstimmung mit der negativen Zweiwertigkeit des Sauerstoffs in der Chemie. Denn schließlich bedeutet diese Tatsache nichts anderes, als daß die vier p-Elektronen des O-Atoms in der Lage sind, zwei fremde Elektronen zu binden. Dagegen scheint eine Bindung von drei fremden Elektronen an drei des O, so daß das vierte übrigbleibt, unmöglich zu sein; das würde eine Dreiwertigkeit des Sauerstoffs bedeuten[1]). Das N-Atom würde also zum O-Atom am besten passen, wenn es überhaupt nur zwei p-Elektronen besäße. Schon beim BeO bemerkten wir, daß ein einzelnes übrigbleibendes Elektron die Bindung stört. Eine Anregung dieses Elektrons muß also zu einer Verfestigung der Bindung, d. h. zu einem Anwachsen der Dissoziationsenergie führen.

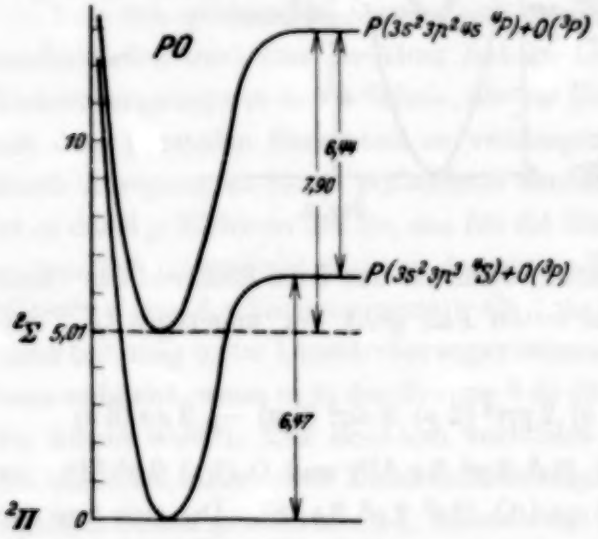


Fig. 3.

[1]) Die umgekehrte Betrachtungsweise kommt auch deshalb nicht in Frage, weil sie die Auffassung des N als negativen Partners bedeuten würde. Der negative Charakter des O ist soviel ausgesprochener, daß die Möglichkeit, die Elektronenkonfiguration des N aufzufüllen, durch die Möglichkeit, die des O aufzufüllen, ausgeschlossen wird.

Dieser Fall liegt hier vor. Die Dissoziationsenergie des Grundterms ist 7,64 Volt, die des durch Anregung des einzelnen 3 $d\pi$-Elektrons entstehenden $^2\Sigma$-Terms 11,78 Volt. Bei PO wächst die Dissoziationsenergie von 6,47 auf 7,91 Volt. Dagegen wird ein Eingriff in eine der beiden bindenden p-Gruppen die Bindung wesentlich loser machen und daher die Dissoziationsenergie wesentlich vermindern. Bei der Anregung des oberen $^2\Pi$-Terms wird eines der vier Elektronen aus der bis dahin vollen 2 $p\pi$-Gruppe herausgeholt. Wir werden daher ein starkes Absinken der Dissoziationsspannung erwarten müssen, zumal da durch das Eintreten des Elektrons in die 3 $d\pi$-Gruppe kein Äquivalent geschaffen wird, weil diese dabei nicht voll wird. Das ist der Grund, warum die Dissoziationsenergie auf 2,34 Volt heruntergeht.

§ 2. Das Verhalten des NO und PO bei der Anregung des überzähligen Elektrons ist ein Gegenstück zu dem von Weizel[1]) bei H_2 gefundenen Fall, wo das Leuchtelektron die Bindung bewirkt und die Dissoziation mit der Anregung abnimmt, und auf Grund dessen er bereits die Möglichkeit des hier vorliegenden Falles vermutet hat[2]). Weil das N^+-Ion gerade die Zahl von p-Elektronen besitzt, die das O-Atom zur Bindung verlangt, ist das Molekülion fester gebunden als das Molekül. Die sukzessive Anregung des Leuchtelektrons bis zur Ionisation muß daher eine Termserie mit ständig steigender Dissoziationsenergie ergeben. Das Größer- oder Kleinerwerden der Dissoziationsenergie bei der Anregung hängt davon ab, ob ein an der Bindung beteiligtes oder ein vereinzeltes und störendes Elektron angeregt wird.

Wir haben bisher von der Auffassung Gebrauch gemacht, daß die Bindung durch Elektronen erfolgt, die aus verschiedenen Atomen stammen und mit entgegengesetztem Spin in dieselbe Elektronengruppe im Molekül kommen, woran nach Lage der Dinge heute nicht mehr gezweifelt werden kann[3]). Der benutzte Begriff der Bindung durch Elektronen der gleichen Molekülgruppe ist ein grober Effekt; durch ihn wird die Frage geregelt,

[1]) W. Weizel, ZS. f. Phys. **65**, 456, 1930.

[2]) W. Weizel, Bandenspektren (l. c.), S. 94.

[3]) Bestimmte Terme mancher Bandenspektren, z. B. auch der unten behandelten Erdalkalifluoride, lassen darauf schließen, daß die Bindung erhalten bleiben kann, wenn eines der beteiligten Elektronen in gewisse andere Gruppen angeregt wird. Erschöpfende Aussagen über diese Art der Bindung lassen sich zur Zeit noch nicht machen, Ansätze finden sich bei Hund (l. c.) und Pauling (l. c.). Es steht jedoch fest, daß in diesen Fällen die Bindungsenergie kleiner ist als dann, wenn sich die Elektronen in der gleichen Gruppe befinden, was für die Grundzustände regelmäßig der Fall zu sein scheint.

ob eine Bindung überhaupt erfolgt, sowie das, was die Chemie unter Anzahl der Bindungen versteht. Es bleibt noch die Frage zu untersuchen, wie weit Änderungen der Bindungsfestigkeit, d. h. der Größe der Dissoziationsenergie, von der Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Elektronengruppen bei solchen Übergängen abhängen, bei denen die Anzahl der Bindungen nicht geändert wird.

Wir betrachten zwei Molekülterme A und B. In A befinden sich ein oder mehrere Elektronen in einer Gruppe x, in B diese selben Elektronen in einer anderen Gruppe y. Alle übrigen Elektronen mögen ihre Stellung nicht verändern. Der Unterschied der Dissoziationsenergien des Moleküls in diesen beiden Termen ist dann im wesentlichen der Unterschied zwischen der Anregungsenergie der betreffenden Elektronen im Atom und der im Molekül. Sie wächst, wenn die Anregung des Atoms mehr Energie erfordert, sie sinkt, wenn die des Moleküls größer ist. Die Anregungsenergie ist die Differenz der Energien, mit denen die betreffenden Elektronen in den beiden in Frage kommenden Zuständen an das Atom bzw. Molekül gebunden sind. Wir können dann den Zusammenhang mit der Dissoziationsenergie auch so formulieren, daß wir sagen, die Dissoziationsenergie wächst mit der Anregung, wenn sich die Energieniveaus der Elektronengruppe, aus der das angeregte Elektron kommt, und der Gruppe, in die es bei der Anregung gelangt, bei Verringerung des Kernabstandes einander nähern, und sinkt im umgekehrten Falle. Wir haben also die gegenseitige energetische Lage der beteiligten Elektronengruppen als Funktion des Kernabstandes in Betracht zu ziehen. Wir sind gewohnt, bei einem bestimmten Kernabstand die Gruppen in der Reihenfolge abnehmender Energie aufzuschreiben. Eine Änderung der gegenseitigen Energie der Gruppen bei abnehmendem Kernabstand markiert sich dann äußerlich in einem Wechsel der Reihenfolge; Gruppen, die allmählich nach außen rücken, d. h. bei denen die Energie, mit der sie an die Kerne gebunden sind, bei Verringerung des Kernabstandes abnimmt, werden nach Mulliken als „promoted" bezeichnet.

Kehren wir nun zu unseren Termen A und B zurück. Die Gruppe y sei entweder „promoted" oder doch wenigstens im Verhältnis zu x im Sinne beginnender „promotion" verschoben. Ihre Bindungsenergie an das Molekül hat sich also verhältnismäßig verringert, und der Term B liegt höher als er liegen würde, wenn die Gruppe y nicht promovieren würde. Das heißt aber, daß sich seine Dissoziationsenergie, nämlich der Abstand zum Niveau der getrennten Atome verkleinert. Liegt das zu B gehörende Niveau der getrennten Atome über dem zu A gehörenden, so wirkt die Promotion im Sinne einer Vergrößerung des Abstandes von A und B, und wir haben

den normalen Fall der Anregung mit kleiner werdender Dissoziationsenergie. Liegt das Niveau der Atomterme von B unter dem von A, so wirkt beginnende Promotion von y im Sinne einer Annäherung der Molekülterme und die Dissoziationsenergie wächst bei der Anregung von B nach A. Dagegen bewirkt vollständige Promotion von y über x hinweg, daß B über A zu liegen kommt, obwohl das Niveau seiner Atomterme unter dem von A liegt, d. h. die Terme überschneiden sich.

Das bezieht sich sowohl auf den Fall, daß ein oder mehrere einzelne, an der Bindung also nicht beteiligte Elektronen angeregt werden, als auch auf den Fall, daß sich die Anregung auf ganze bindende Paare erstreckt. Liegt im Molekül B höher als A, so wird die Anregung störungsbeseitigend, liegt A über B, so wird sie bindungsstörend, aber nicht bindungsverhindernd wirken. Voraussetzung dabei ist, daß bei der Anregung eines Paares die gegenseitige Spineinstellung der beiden Elektronen nicht geändert wird. Geschieht das, so liegt einer der Fälle vor, wo sich die Zahl der bindenden Gruppen ändert. In allen Fällen dieser Art, vor allem auch dann, wenn durch die Anregung eine bindende Gruppe aufgebrochen oder neu hergestellt wird, kann die Betrachtung der „promotion" keine Auskunft darüber geben, was geschieht.

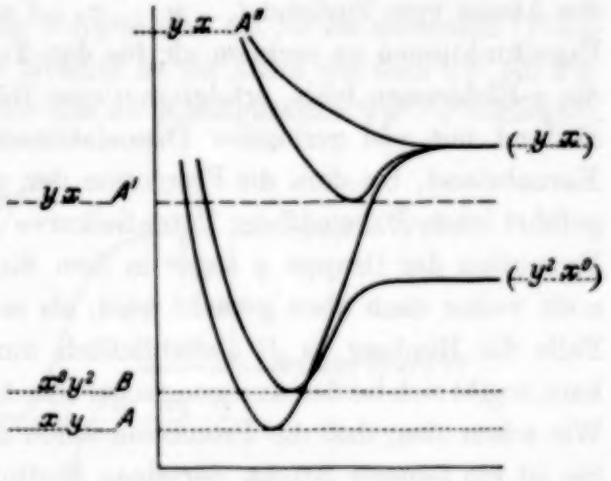


Fig. 4.

Man kann sich davon an Hand der Fig. 4 leicht überzeugen. Wir betrachten den Fall, daß ein Molekülterm B aus Atomen entsteht, bei denen eine Gruppe, die bei der Bindung im Molekül zu „y" wird, mit zusammen zwei Elektronen besetzt sein möge, während eine loser gebundene Gruppe „x" unbesetzt sei. Wir deuten das symbolisch durch $(\ldots y^2 \ldots x^0 \ldots)$ an. Bei der Bindung möge y über x hinweg promovieren, so daß dem Molekülterm das Symbol $\ldots x^0 \ldots y^2 \ldots$ B zu geben wäre. Ein höher liegender Term der getrennten Atome wäre dann $(\ldots y \ldots x \ldots)$, wo eines der y-Elektronen nach x angeregt wäre. Der dazugehörige Molekülterm $\ldots x \ldots y \ldots$ A kommt auf Grund der promotion, d. h. der Vertauschung der energetischen Reihenfolge von x und y, unter B zu liegen. B entstände beim Molekül aus A durch Anregung des x-Elektrons nach y. Das gilt,

wenn die beiden y-Elektronen des Terms B nichts Wesentliches mit der Bindung zu tun haben, z. B. aus demselben Atom stammen, solange also durch die Anregung an der Bindung nichts geändert wird. Das gilt ferner in verstärktem Maße, wenn die beiden y-Elektronen in B, obwohl aus verschiedenen Atomen stammend, aufeinander abstoßend wirken, z. B. infolge parallelen Spins. Dann wird durch die Wirkung der Abstoßung in B bzw. durch deren ganze oder teilweise Aufhebung in A der Abstand von B über A noch vergrößert. Das gilt aber nicht mehr, wenn die Bindung teilweise auf den beiden y-Elektronen beruht. Bei der Zusammenführung der Atome vom Zustand $(\ldots y \ldots x \ldots)$ aus haben wir mit ganz anderen Eigenfunktionen zu rechnen als für den Term B. Da die Bindung durch die y-Elektronen zustande kam, erfolgt nun eine Bindung bei viel größerem Kernabstand mit viel geringerer Dissoziationsenergie, insbesondere bei einem Kernabstand, bei dem die Promotion der y-Elektronen noch nicht durchgeführt ist, z. B. gemäß der Potentialkurve A'. Dabei wirkt die beginnende Promotion der Gruppe y sogar in dem Sinne, daß das Minimum von A' noch weiter nach oben gerückt wird, als es ohne Promotion liegen würde. Falls die Bindung in B ausschließlich durch die y-Elektronen zustande kam, ergibt sich bei der Anregung sogar eine Abstoßungskurve vom Typus A''. Wir sehen also, daß die Promotion allein die Bindung nicht regeln kann. Sie ist ein feinerer Effekt, der einen Einfluß auf die Größe der Bindungsenergie hat, aber auf die Frage, ob eine Bindung überhaupt eintritt, keine Antwort gibt. Diese wird vielmehr durch bindende Elektronen verursacht, die aus verschiedenen Atomen stammen und — mit der erwähnten Einschränkung — in dieselbe Gruppe des Moleküls kommen. Das ist ein gröberer Effekt, dem sich die Promotion nur überlagert. Auf Grund dieser Überlegungen ergibt sich eine Definition der Ausdrücke bindende und störende Elektronen, die wir oben bereits benutzt haben, in einer von einigen anderen Arbeiten etwas abweichenden Terminologie.

§ 3. Wir haben im Fall des NO gesehen, daß wir einen Term mit größerer Dissoziationsenergie als der Grundterm hat, dann erhalten, wenn das für die Bindung nicht gebrauchte Elektron des N bereits zur M-Schale angeregt ist, wo es die Bindung weniger stört. Für BeO sind die Verhältnisse ganz ähnlich, nur erhielten wir einen anomalen Atomterm, d. h. einen Term mit *zwei* angeregten Elektronen, weil bereits ein angeregtes p-Elektron Voraussetzung für die Bindung im Grundterm des Moleküls ist. Bei den Halogeniden der Erdalkalien werden wir das gleiche erwarten müssen. Be im Grundterm kann sich mit $F\,(^2P)$ nicht binden, da der $2\,s^2\ {}^1S$-Term Abstoßung ergibt. Die Bindung erfolgt daher vom ^3P-Term aus, und aus

den Konfigurationen $2s\ 2p$ des Be und $2s^2\ 2p^5$ des F ergibt sich für den Grundterm des Moleküls die Anordnung

$$^2\Sigma\colon\ 2s\sigma^2\,(2s)\ \ 2p\pi^4\,(2p)\ \ 3p\sigma\,(2s)\ \ 3d\sigma^2\,(2p).$$

Wenn das einzelne σ-Elektron, das an der Bindung unbeteiligte $2s$-Elektron des Be (^3P), angeregt wird, sollte es einen Term geben, dessen Dissoziationsenergie *größer* als die des Grundterms ist. Die Anregung bringt das Elektron nach $3d\pi\,(2p)$. Dann entsteht folgender Term:

$$^2\Pi\colon\ 2s\sigma^2\,(2s)\ \ 2p\pi^4\,(2p)\ \ -\ \ 3d\sigma^2\,(2p)\ \ 3d\pi\,(2p).$$

Dieser dissoziiert in ein normales F-Atom und ein Be im anomalen ^3P-Zustand. Durch die Anregung im Molekül ist im Atom aus dem $2s$- ein $2p$-Elektron geworden, so daß für Be nun die Konfiguration $2p^2\ ^3P$ vorliegt[1]).

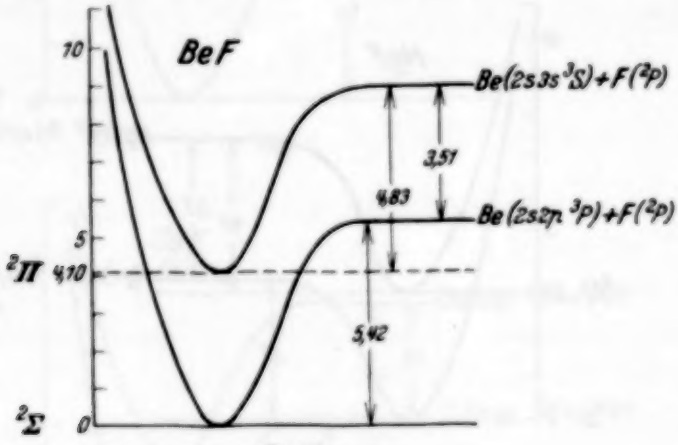


Fig. 5.

Wird dagegen ein an der Bindung beteiligtes Elektron angeregt, so muß das $2p$-Elektron des Be zunächst betrachtet werden, da die Anregungsenergien im F-Atom sehr hoch liegen. Dieses Elektron kann sich entweder in der Gruppe $2p\pi^4\,(2p)$ oder in $3d\sigma^2\,(2p)$ befinden und nach $3s\sigma\,(3s)$ bzw. $4p\sigma\,(3s)$ oder nach $3p\pi\,(3p)$ angeregt werden. Übergang nach $3d\pi\,(2p)$ bedeutet keinen neuen Term in den getrennten Atomen, scheidet also für die bekannten Banden aus. Wir erhalten daher $^2\Pi$-Terme (die auch verkehrt sein können) oder einen $^2\Sigma$-Term, die alle kleinere Dissoziationsenergie als der Grundterm aufweisen. Von ihnen geht das Molekül über in ein normales F-Atom und ein Be, dessen Konfiguration entweder

[1]) Der Übergang des $3p\sigma$-Elektrons nach $3s\sigma\,(3s)$ würde im Be-Atom die Anordnung $2p\,3s$ ergeben; der dazugehörige ^3P-Term liegt etwa 8 Volt über dem $2s\,2p\ ^3P$-Term, also viel zu hoch. Bezüglich der Singuletterme vgl. das für BeO Gesagte.

$2s\,3s$ oder $2s\,3p$ ist, und das sich daher in einem normalen ^3S- oder ^3P-Zustand befindet.

Im BeF kennen wir lediglich eine Bande, den Übergang $^2\Pi - {}^2\Sigma$. Der Grundterm $^2\Sigma$ hat eine Dissoziationsenergie von 5,42 Volt, für $^2\Pi$ ist sie 4,83 Volt. Sie wird bei der Anregung des Moleküls kleiner, also liegt der zweite Fall vor. Der Abstand in den getrennten Atomen ergibt sich aus dem Bandenspektrum zu 3,51 Volt, was, worauf schon Herzberg hingewiesen hat, gut übereinstimmt mit dem Übergang $2s\,3s\ ^3S - 2s\,2p\ ^3P = 3{,}72$ Volt. Es ist also ein Übergang des bindenden p-Elektrons des Be nach $3s\sigma$ $(3s)$ oder $4p\sigma$ $(3s)$ erfolgt.

Im MgF dagegen kennen wir gerade eine Bande, deren angeregter Term eine *größere* extrapolierte Dissoziationsenergie als der Grundterm

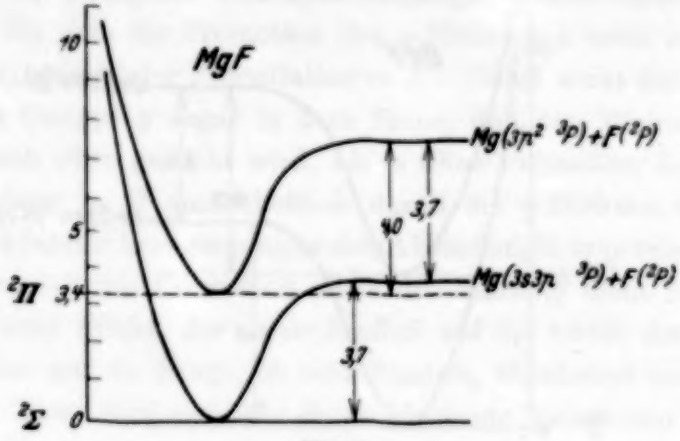


Fig. 6.

besitzt. Es ist wieder ein $^2\Pi - {}^2\Sigma$-Übergang. Die Dissoziationsenergie des MgF ist 3,73 Volt im Grundterm und 4,02 Volt im angeregten $^2\Pi$-Term. Von diesem Term aus dissoziiert das MgF in zwei Atome, von denen eines um 3,72 Volt angeregt ist. Eine Anregung des Fluor scheidet aus, da sein tiefster angeregter Term bereits bei 12,64 Volt liegt. Der Term, den wir erwarten, nämlich der anomale Term des Mg, in dem dieses zwei $2p$-Elektronen anstatt der Konfiguration $2s\ 2p$ besitzt, der $2p^2\ ^3P$-Term, liegt bei 7,13 Volt oder 4,44 Volt über dem normalen ^3P-Term, von dem die Bindung ausgeht. Die Übereinstimmung der beiden Zahlen 3,72 und 4,44 Volt ist nicht so gut wie wir sie im allgemeinen anstreben. Da die Extrapolation aus einem Kantenschema gewonnen ist, sind an sie naturgemäß geringere Genauigkeitsansprüche zu stellen als wenn sie aus einem Nullinienschema gewonnen wäre. Daher wird man an dieser Zuordnung festhalten können. Sie wird beweisender durch die Tatsache, daß sich, wie wir sogleich zeigen

werden, bei den Fluoriden der anderen Erdalkalien der gleiche Zusammenhang wiederfindet, dann aber völlig eindeutig[1]).

CaF ist das erste Erdalkalifluorid, bei dem außer dem Grundterm je ein angeregter Term mit größerer und mit kleinerer Dissoziationsenergie

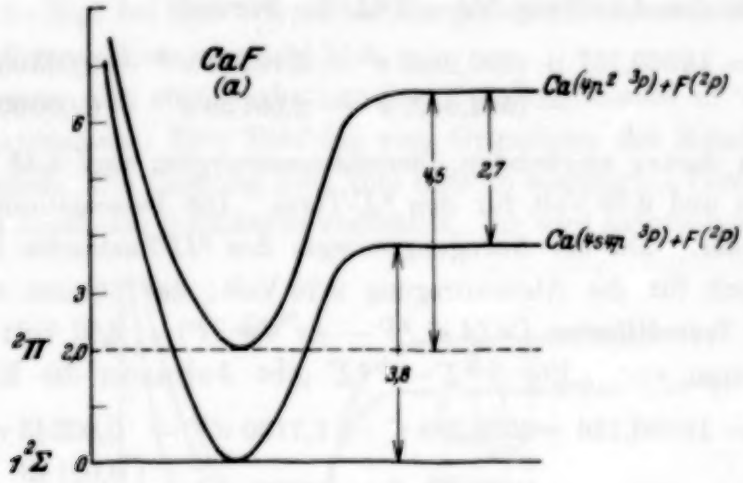


Fig. 7.

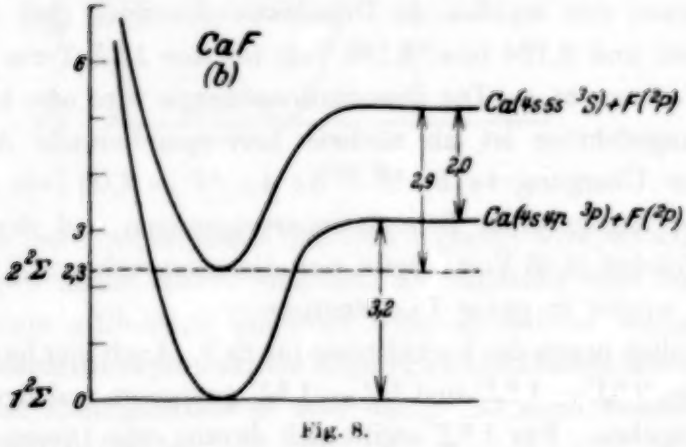


Fig. 8.

bekannt ist. Johnson[2]) hat für die Übergänge $2\,^2\Sigma - 1\,^2\Sigma$ und $^2\Pi - 1\,^2\Sigma$ dreikonstantige Kantenformeln angegeben. Die Werte der Konstanten weichen etwas voneinander ab. Deshalb schwanken auch die berechneten Werte der Dissoziationsenergie des Grundterms in geringen Grenzen. Es scheint uns daher richtiger, ehe ein eindeutiger Wert dafür anzugeben

[1]) A. Harvey [Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 336, 1931] hält die Extrapolation gerade dieser Banden auf Grund ihrer besonderen Struktur für unsicher. Seine Argumentation betrifft jedoch nicht die Q-Zweige; daher rührt es wohl, daß die Übereinstimmung der Zahlen dort sehr viel besser ist, wo nur, wie z. B. bei CaF, die Daten der Q-Zweige verwendet wurden.

[2]) R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 161, 1929.

ist, in Übereinstimmung mit Johnson an Stelle eines mehr oder minder zufälligen Mittelwertes für die Berechnung der Differenzen der Atomterme gerade immer genau die Werte zu nehmen, die sich für den korrespondierenden Bandenübergang experimentell ergeben haben. Wir benutzen daher für den Übergang $^2\Pi - 1\,^2\Sigma$ die Formel:

$$\nu_e = 16560{,}167 + (590{,}2853\,v' - 3{,}10567\,v'^2 + 0{,}005053\,v'^3) - (584{,}3427\,v'' - 2{,}86738\,v''^2 + 0{,}000609\,v''^3).$$

Die sich daraus ergebenden Dissoziationsenergien sind 4,45 Volt für den $^2\Pi$-Term und 3,79 Volt für den $^2\Sigma$-Term. Die Dissoziationsenergie wird also größer. Da die Anregungsenergie des $^2\Pi$-Zustandes 2,04 Volt ist, ergibt sich für die Atomanregung 2,70 Volt; das stimmt ausgezeichnet mit der Termdifferenz Ca $(4p^2\,{}^3P - 4s\,4p\,{}^3P) = 2{,}87$ Volt überein, wie zu erwarten war. Für $2\,^2\Sigma - 1\,^2\Sigma$ gibt Johnson die Kantenformel:

$$\nu_e = 18888{,}136 + (563{,}388\,v' - 1{,}7160\,v'^2 - 0{,}02245\,v'^3) - (583{,}829\,v'' - 1{,}6339\,v''^2 - \begin{cases} 0{,}02140 \\ 0{,}02241 \end{cases} v''^3)$$

an. Die daraus sich ergebenden Dissoziationsenergien sind 2,91 Volt für den $2\,^2\Sigma$-Term und 3,194 bzw. 3,193 Volt für den $1\,^2\Sigma$-Term je nach dem benutzten Wert von $\omega_0\,y$. Die Dissoziationsenergie wird also kleiner. Nach dem oben Angeführten ist als nächste korrespondierende Anregung des Ca-Atoms der Übergang $4s\,5s\,{}^3S - 4s\,4p\,{}^3P = 2{,}02$ Volt zu erwarten. Mit Hilfe der angegebenen Dissoziationsspannungen und der Anregungsenergie im Molekül (2,33 Volt) ergibt sich die entsprechende Atomanregung zu 2,05 Volt wieder in guter Übereinstimmung.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse für SrF. Auch hier hat Johnson[1]) die Übergänge $2\,^2\Sigma - 1\,^2\Sigma$ und $^2\Pi - 1\,^2\Sigma$ gemessen und dreikonstantige Formeln angegeben. Für $1\,^2\Sigma$ ergibt sich daraus eine Dissoziationsenergie von 3,11 bzw. 3,01 Volt[2]). Wieder wird sie kleiner für $2\,^2\Sigma$ (2,97 Volt) und größer für $^2\Pi$ (4,15 Volt). Da die Molekülanregungen bei 2,14 bzw. 1,89 Volt liegen, ergibt sich für die Atomanregungen 2,01 Volt bei der Dissoziation aus dem $2\,^2\Sigma$- und 2,94 bei der aus dem $^2\Pi$-Zustand. Die erste stimmt wieder mit dem Übergang Sr $(5s\,6s\,{}^3S - 5s\,5p\,{}^3P) = 1{,}85$ Volt überein. Die zweite entspricht aber nicht der Dissoziation in dem

[1]) R. C. Johnson, l. c.

[2]) Einen weiteren Wert von 4,30 Volt glauben wir ausschließen zu dürfen, da er nicht nur von den anderen zu stark abweicht (l. c.), sondern auch nach aller Erfahrung die Dissoziationsenergie des SrF nicht größer sein kann als die des CaF und MgF im gleichen Zustand.

$5p^2\ ^3P$-Term. Im Sr ist der D-Term so tief gelagert, daß die Konfiguration $4d\ 5p$ tiefere Terme als $5p^2$ liefert. Der tiefste von ihnen, der Term $4d\ 5p\ ^3F$ liegt 2,36 Volt über dem normalen ^3P-Term, von dem aus die Bindung im Grundterm erfolgt, und der ^3P-Term der gleichen Konfiguration $4d\ 5p$ liegt bei 2,88 Volt in beinahe genauer Übereinstimmung mit dem extrapolierten Wert von 2,94 Volt.

Wir können also das Verhalten der Erdalkalifluoride in folgender Weise charakterisieren: Eine Bindung vom Grundterm des Metalls ($s^2\ ^1S$) ist nicht möglich. Die Bindung geht vom tiefsten angeregten Term ($s\,p\ ^3P$) aus und wird durch das p-Elektron vermittelt. Sie wird naturgemäß gestört

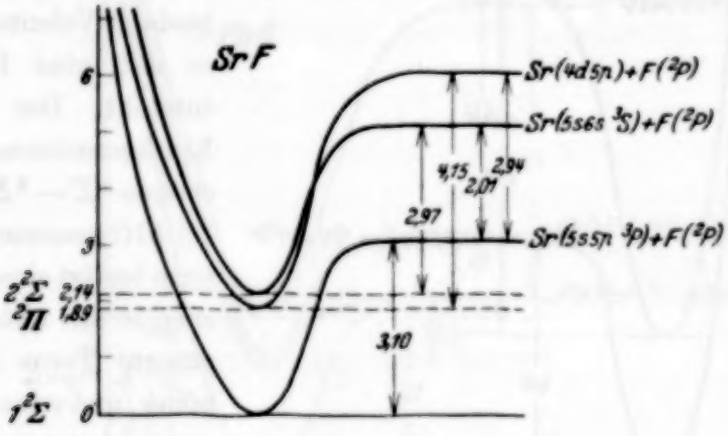


Fig. 9.

und dadurch loser, wenn dieses Elektron angeregt wird, so daß wir normale Terme der getrennten Atome erhalten. Die Bindung wird fester, wenn das nicht beteiligte s-Elektron angeregt wird, so daß es weniger stört; das ergibt als Dissoziationsprodukt ein angeregtes Metallatom in einem anomalen Term mit der Konfiguration p^2 oder dp, je nachdem welche der Gruppen die energetisch tiefere ist.

§ 4. Während die Erdalkalien im Grundterm andere Atome abstoßen und Bindung erst durch die Anregung eines s-Elektrons zur p-Gruppe ermöglicht wurde, ist dieses p-Elektron bei den Erdmetallen bereits vorhanden. Aus $s^2\,p$ des Metalls und $s^2\,p^4$ des O ergibt sich für den Grundzustand des Moleküls die Konfiguration

$$^2\Sigma\colon\ s\sigma^2\,(s)\ \ p\pi^4\,(p)\ \ p\sigma^2\,(s)\ \ d\sigma\,(p).$$

Das $d\sigma\,(p)$-Elektron ist das an der Bindung nicht beteiligte Elektron des O. Seine übrigen p-Elektronen bilden zusammen mit dem des Metalls die π^4-Gruppe, auf der die Bindung beruht. Die Anregung eines dieser Elektronen nach $d\sigma\,(p)$ ergibt den verkehrten $^2\Pi$-Term, z. B. des BO, mit

wesentlich verringerter Dissoziationsenergie, der in ein unangeregtes Metallatom und O im ^1D-Zustand dissoziiert.

Festere Bindung im angeregten Zustand ist erst zu erwarten, wenn der positive Partner von der Konfiguration s^2p nach sp^2 übergegangen ist. Wir erhalten dann einen angeregten $^2\Sigma$-Term mit der Konfiguration

$$^2\Sigma\colon\ s\sigma^2\,(s)\ \ p\pi^4\,(p)\ \ p\sigma\,(s)\ \ d\sigma^2\,(p).$$

Der Fall liegt genau wie bei BeO. Durch die Anregung ist außer der π^4-Gruppe eine weitere bindende Gruppe in $d\sigma^2\,(p)$ entstanden. Durch die Anwesenheit von zwei p-Elektronen im Metall werden beide O-Valenzen abgesättigt, so daß eine Doppelbindung entsteht. Der diesen beiden Konfigurationen entsprechende $^2\Sigma - {}^2\Sigma$-Übergang ist bei AlO gemessen. Der Grundterm besitzt eine Dissoziationsenergie von 4,15 Volt. Der angeregte Term liegt 2,59 Volt höher, und seine Dissoziationsenergie beträgt 6,15 Volt. Für die Atomanregung ergibt sich somit 4,55 Volt. Die Extrapolation des Terms $3\,s\,3\,p^2\ {}^4P$ des Al ergibt sowohl von Al^+, wie von In und Ga aus, ungefähr 4,6 Volt.

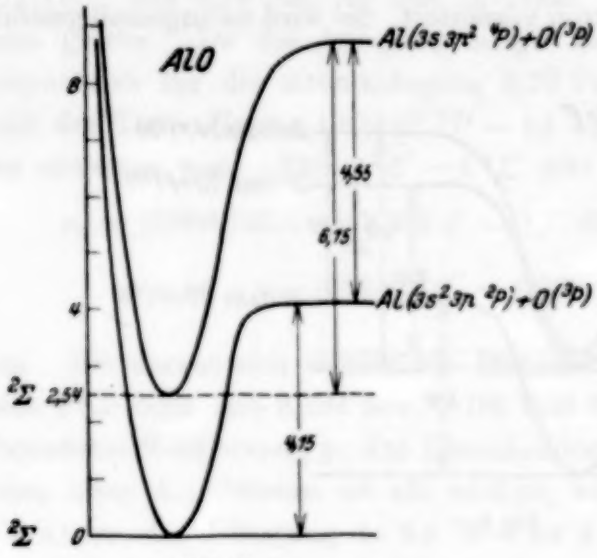


Fig. 10.

§ 5. Verbindet sich ein Atom, das schon von vornherein zwei p-Elektronen besitzt, z. B. C, mit Sauerstoff, so werden beide Sauerstoffvalenzen abgesättigt. Eine Anregung der p-Elektronen des C oder O, die sämtlich an der Bindung beteiligt sind, führt infolgedessen zu Molekültermen mit kleinerer Dissoziationsenergie. Auf Molekülterme mit größerer Dissoziationsenergie können wir nur rechnen, wenn ein an der Bindung nicht beteiligtes Elektron, d. h. eines der s-Elektronen des C angeregt wird. Ob sie in diesem Falle wirklich größer wird, hängt von der Promotion der beteiligten Elektronen ab. Da die Banden, die wir betrachten wollen, bei CO nicht bekannt sind, wohl aber bei dem homologen PbO, schreiben wir die Elektronenanordnung schon für einen verhältnismäßig großen Kernabstand an. Wir haben daher

$$^1\Sigma\colon\ K_1\,K_2\ \ 2\,s\sigma^2\,(2\,s)\ \ 3\,p\sigma^2\,(2\,s)\ \ 3\,d\sigma^2\,(2\,p)\ \ 2\,p\pi^4\,(2\,p).$$

In diesem Zustand dissoziiert das Molekül, wie die Abzählung der s- und p-Elektronen für getrennte Atome zeigt, in C ($2s^2\,2p^2\ {}^3P$) und O ($2s^2\,2p^4\ {}^3P$). Wir erhalten für einen angeregten $^1\Sigma$-Term die Anordnung

$$^1\Sigma\colon\ K_1\ K_2\ 2s\sigma^2\,(2s)\ \ 3p\sigma\,(2s)\ \ 3d\sigma^2\,(2p)\ \ 2p\pi^4\,(2p)\ \ 4f\sigma\,(2p).$$

Es ist also eine σ^2-Gruppe aufgespalten und ein σ-Elektron zur nächsten Gruppe angeregt. Für die getrennten Atome bedeutet das aber, daß ein s- in ein p-Elektron verwandelt ist. Der Term zerfällt in C ($s\,p^3\ {}^5S$) und normales O. Sowohl die Gruppe $3p\sigma\,(2s)$, aus der das σ-Elektron bei der Anregung kommt, als auch die Gruppe $4f\sigma\,(2p)$, in die es gelangt, sind

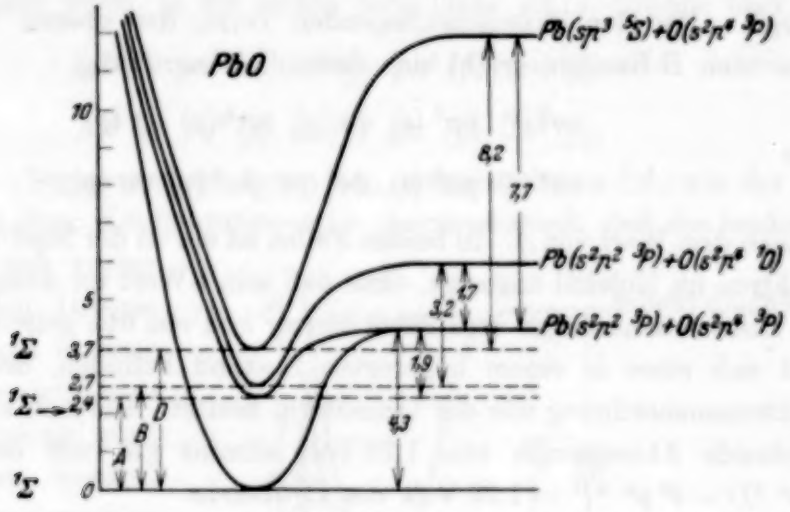


Fig. 11.

promovierende Gruppen. Man kann daher, ohne zu wissen, bei welchen Kernabständen die Promotion wirklich einsetzt bzw. welche von beiden Gruppen stärker promoviert, nicht ohne weiteres aus dem Modell heraus entscheiden, ob in diesem Falle die Dissoziationsenergie größer oder kleiner wird. Wie wir jedoch an anderer Stelle[1]) zeigen, setzt die Promotion der $4f\sigma$-Gruppe erst bei Kernabständen ein, die sehr viel kleiner sind als der hier in Frage kommende; die Anregung der $s\sigma$-Elektronen erfordert daher im Atom erheblich mehr Energie als im Molekül. Das heißt aber, daß der Abstand der beiden Potentialkurven für getrennte Atome größer ist als an der Stelle der Minima, woraus wieder ein Anstieg der Dissoziationsenergie mit der Anregung erfolgt.

Wir wenden, wie erwähnt, diese Überlegungen auf PbO an, wo die entsprechende Bande bekannt ist. Für die Atomanregung ergibt sich 7,68 Volt. Der ^5S-Term des Pb ist nicht gemessen. Die in der üblichen

[1]) Current Science **1**, 374, 1933, Nr. 12.

Weise vorgenommene Abschätzung aus dem Spektrum des Ions unter Zugrundelegung der Termdifferenz $sp^2\ {}^4P - s^2\,p\ {}^2P$ ergibt, daß der ${}^5S$-Term zwischen 7,09 und 8,64 Volt liegt, was mit der aus der Bande extrapolierten Lage übereinstimmt. Außerdem liegt die extrapolierte Anregung des Atoms von 7,68 Volt bereits über der ersten Ionisierungsspannung des Pb (7,38 Volt). Auch deshalb kommt eine normale Anregung des Leuchtelektrons nicht in Frage, sondern nur eine anomale Anregung wie die eines s-Elektrons[1]).

Der anomale Übergang eines s-Elektrons zur p-Gruppe ergibt auch bei dieser Klasse von Molekülen einen Molekülterm mit größerer Dissoziationsenergie. Für den dazwischenliegenden Term, den oberen Term der sogenannten B-Banden, ergibt sich dann die Anordnung

$$s\sigma^2\,(s)\ \ p\sigma^2\,(s)\ \ d\sigma\,(p)\ \ p\pi^4\,(p)\ \ f\sigma\,(p)$$

oder

$$s\sigma^2\,(s)\ \ p\sigma^2\,(s)\ \ d\sigma^2\,(p)\ \ p\pi^3\,(p)\ \ f\sigma\,(p),$$

je nach dem Wert von Λ. In beiden Fällen ist ein an der Bindung beteiligtes Elektron im Molekül angeregt, ohne daß sein l-Wert im Atom sich ändert. Die Dissoziationsenergie wird daher kleiner und von den getrennten Atomen muß sich eines in einem angeregten Zustand befinden, der die gleiche Elektronenanordnung wie der Grundterm besitzt. Die sich aus der Bande ergebende Atomenergie von 1,70 Volt stimmt gut mit dem Übergang $s^2\,p^4\ {}^1D - s^2\,p^4\ {}^3P = 1{,}96$ Volt des O überein.

§ 6. Verbindet sich ein Atom mit zwei s- und zwei p-Elektronen im Grundzustand nicht mit O, sondern mit einem einwertigen negativen Partner — ein solches Beispiel liegt in den Bandensystemen des Zinnmonochlorids vor —, dann bleibt eines der p-Elektronen übrig, ohne an der Bindung teilzunehmen. Wir müssen daher erwarten, daß das „Radikal" SnCl einen Term mit größerer Dissoziationsenergie als im Grundzustand dann besitzt, wenn dieses Elektron auf dem Wege zur Ionisierungsgrenze angeregt wird und daher durch seine teilweise Entfernung die Bindung verfestigt. Da in diesem Falle die Bindung vom Grundzustand der Atome ausgeht, nicht, wie bei den Erdalkalien von einem angeregten Term, liegt derselbe Fall vor wie bei der NO-Bindung. Die Dissoziationsprodukte in einem solchen Term müssen Sn in einem angeregten normalen Term und Cl im Grundterm sein.

---

[1]) Wenn man annimmt, daß infolge der Unsicherheit der Extrapolation aus der Bande der angeregte Atomterm dicht unter der Ionisierungsgrenze liegt, so kommt man in jedem Falle zum fünften oder sechsten Serienglied, Anregungen, die für diese tiefen Banden nicht in Betracht kommen.

Im SnCl sind drei Terme gemessen (Fig. 12). Der Grundterm $^2\Pi$ hat eine Dissoziationsenergie von 3,18 bis 3,45 Volt, je nachdem, welche Bande zur Berechnung benutzt wird. Im $^2\Delta$-Term geht sie auf den erstaunlich kleinen Wert von etwa 0,65 Volt herab, um im $^2\Sigma$-Zustand mit 5,49 bis 5,76 Volt größer als im Grundzustand zu werden. Aus den Grundtermen der beiden normalen Atome Sn ($s^2\,p^2\;{}^3P$) und Cl ($s^2\,p^5\;{}^2P$) ergibt sich für den Grundzustand des Moleküls folgende Anordnung:

$$^2\Pi\colon\quad s\sigma^2\,(s)\;\; p\sigma^2\,(s)\;\; d\sigma^2\,(p)\;\; p\pi^4\,(p)\;\; d\pi\,(p).$$

Geht das bindende p-Elektron des Sn, das sich in der Gruppe $d\sigma^2\,(p)$ oder $p\pi^4\,(p)$ befinden kann, in die außen befindliche $d\pi\,(p)$-Gruppe über, so erhält man

$$s\sigma^2\,(s)\;\; p\sigma^2\,(s)\;\; d\sigma^2\,(p)\;\; p\pi^3\,(p)\;\; d\pi^2\,(p)$$

oder

$$s\sigma^2\,(s)\;\; p\sigma^2\,(s)\;\; d\sigma\,(p)\;\; p\pi^4\,(p)\;\; d\pi^2\,(p).$$

Dazu gehören Terme verschiedener Art, unter anderem $^2\Delta$, wie der gemessene. Für diese Konfigurationen ist charakteristisch, daß das bindende Sn-Elektron sich vorher in einer vollen Gruppe befand und nun in einer unvollständigen ist. Dabei muß die Bindung ganz erheblich loser werden. Für die Quantenzahlen der Elektronen im Atom tritt hierbei keine Änderung ein und der extrapolierte Energiebetrag von 0,72 bis 1,0 Volt läßt sich durch die Aufspaltung des ^3P-Terms des Sn erklären, die rund $^1/_2$ Volt beträgt.

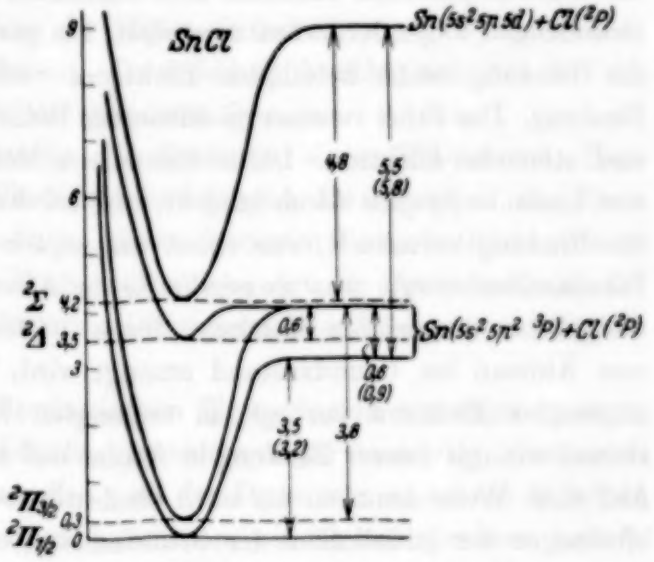


Fig. 12.

Daher ist es auch nicht verwunderlich, daß die andere Komponente des Grundterms, $^2\Pi_{3/2}$, zum gleichen Atomniveau läuft wie die beiden Komponenten des $^2\Delta$-Terms.

Angeregte $^2\Sigma$-Terme des Moleküls entstehen, wenn das einzelne $d\pi\,(p)$-Elektron in eine σ-Gruppe angeregt wird. Dafür stehen zunächst die Gruppen $f\sigma\,(p)$ und $g\sigma\,(d)$ zur Verfügung. Der $^2\Sigma$-Term mit der Konfiguration

$$s\sigma^2\,(s)\;\; p\sigma^2\,(s)\;\; d\sigma^2\,(p)\;\; p\pi^4\,(p) \;-\; f\sigma\,(p)$$

würde in die normalen Atome dissoziieren und ist deshalb nicht der gemessene, bei 4,15 Volt liegende $^2\Sigma$-Term. Die für diesen zu erwartende Konfiguration ist daher

$$^2\Sigma\colon\ s\sigma^2\,(s)\ \ p\sigma^2\,(s)\ \ d\sigma^2\,(p)\ \ p\pi^4\,(p)\ -\ g\sigma\,(d).$$

Die Dissoziationsprodukte wären in diesem Falle Sn ($5s^2\ 5p\ 5d$) und Cl ($3\,s^2\,3\,p^5\ ^2P$). Die tiefen Terme des Sn mit der Konfiguration $5p\ 5d$ liegen sämtlich bei etwa 5,5 Volt, was mit der extrapolierten Energiedifferenz übereinstimmt. Da sich die Anregung auf das störende Elektron bezieht, wird die Bindung fester.

§ 7. Wir kommen also zu bestimmten Aussagen über die Veränderung der Dissoziationsenergie bei der Anregung des Moleküls dadurch, daß wir die Veränderung der Lage der beteiligten Terme beim Übergang vom Atom zum Molekül vergleichen, d. h. die Veränderung der Energie, mit der bestimmte Elektronen oder Elektronengruppen an das Molekül bzw. an die Atome gebunden sind. Dabei ergibt sich, daß die so gewonnenen Aussagen mit dem empirischen Material übereinstimmen. Dieses läßt sich in den Grundzügen folgendermaßen darstellen: Die graduelle Entfernung eines an der Bindung nicht beteiligten Elektrons verfestigt im allgemeinen die Bindung. Das führt zu einer modifizierten Definition der Begriffe bindendes und störendes Elektron. Daher dissoziieren Moleküle, deren Grundzustand von einem *angeregten* Atom ausgeht, und bei denen das angeregte Elektron die Bindung vermittelt, von einem angeregten Molekülterm mit größerer Dissoziationsenergie aus zwangsläufig in Atome mit *anomalen* Termen. Umgekehrt dissoziieren Moleküle, deren tiefster Term durch Vereinigung von Atomen im Grundzustand erzeugt wird, wo also nicht bereits ein angeregtes Elektron vorliegt, in angeregten Zuständen mit verfestigter ebenso wie mit loserer Bindung in Atome mit normal angeregten Termen. Auf diese Weise konnten wir auch eindeutig feststellen, daß bei den Verbindungen der Erdalkalien der Grundzustand nicht nur von der sp-Konfiguration des Metalls ausgeht, sondern auch, daß es gerade das p-Elektron ist, das die Bindung vermittelt.

Zugleich ergibt sich, daß die Berechnung der Dissoziationsenergie durch Extrapolation der Bandenkonvergenz im allgemeinen wesentlich genauere Resultate ergibt als manchmal bisher angenommen wurde. Verschiedene scheinbare Diskrepanzen konnten durch Berücksichtigung der anomalen Terme aufgeklärt werden.

Aligarh, Br. Indien, Muslim University.

(Aus dem Forschungsinstitut für angewandte Mineralogie, Phys.-Chem. Abt. Laboratorium der mechanischen Eigenschaften disperser Systeme und Institut für experimentelle Medizin, Abt. für Biophysik in Moskau.)

Die Formelastizität der dünnen Wasserschichten.

Von **B. Derjaguin** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1933.)

Es wird gezeigt, daß dünne ($h < 150\,m\mu$) Wasserschichten, die sich zwischen den Glasoberflächen befinden, Formelastizität haben.

§ 1. Einleitung. Eine Reihe von experimentellen Tatsachen und theoretischen Überlegungen führen zu der Vorstellung, daß dünne Grenzschichten einer Flüssigkeit ganz andere Eigenschaften und Struktur haben, als die Flüssigkeit in dicker Schicht. Dieser Umstand kann von besonderem Interesse für das Verständnis der Eigenschaften disperser Systeme sein, die eine flüssige Phase enthalten. Insonderheit bezieht sich das auf die mechanischen Eigenschaften der dispersen Systeme.

Bekanntlich haben Systeme wie Schäume, einige Emulsionen, Tone und andere Suspensionen Plastizität und folglich die Fähigkeit, die Form zu bewahren[1]). Das veranlaßt, bei diesen Systemen Formelastizität vorauszusetzen. Es entsteht die Frage, auf welche Art die Formelastizität der Systeme zu erklären ist, in denen die Dispersionsphase flüssig ist und folglich keine Formelastizität hat?

P. Lasareff[2]) bringt die plastischen Eigenschaften derartiger Systeme mit den Eigenschaften der Oberflächenschichten der zaunartig orientierten Molekeln, die quasifeste Lamellen von der Dicke von mehreren Molekeln bilden, in Verbindung. Übrigens kann man, wie ich nachgewiesen habe[3]), den Schubmodul der Schäume und schaumartigen Emulsionen berechnen, indem man nur von der Größe der Grenzflächenspannung zweier Phasen

[1]) Daß Tone Formelastizität haben, die durch einen Schubmodul charakterisiert wird, wurde durch direkte von dem Verfasser der vorliegenden Arbeit ausgeführte Messungen des Schubmoduls bestätigt. Ein kurzer Bericht über diese Arbeit erschien in der Sammlung der Arbeiten des Wissenschaftlichen Forschungsinstituts für Baumaterialien (Moskau), Lief. 1, 1931.

[2]) P. Lasareff, ZS. f. angew. Phys. (Moskau) **6**, 107, 1929; siehe auch Aufträge der Akademie der Wissenschaften d. UdSSR. 1929, S. 79, oder Sur la Plasticité, C. R. d. Xme Congrès d. Chim. Industr. Sept. 1930.

[3]) B. Derjaguin, ZS. f. phys. Chem. Moskau **3**, 29, 1931.

ausgeht, ohne die Elastizität der Oberflächenschichten der Molekeln selbst, die nur die Stabilität des Systems sicherstellt, in Betracht zu ziehen. Im Falle von Suspensionen fester Partikeln in einer Flüssigkeit (z. B. einer Tonsuspension) liegt die Sache anders. Hier verändert sich die gesamte Grenzfläche bei einer Formveränderung (z. B. bei einer Scherung) offenbar nicht, weshalb die Grenzflächenspannung auf die Formelastizität des Systems keinen Einfluß haben kann.

Daher müssen die Eigenschaften der dünnen, zwischen den einzelnen Partikeln der Suspension befindlichen Wasserschichten, die, wie man annehmen kann, Formelastizität haben, einer genaueren Untersuchung unterzogen werden.

Eine unmittelbare Untersuchung dieser Formelastizität für eine einzelne Wasserschicht bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

§ 2. Methode der Messungen. Zur Messung des Schubmoduls der dünnen Wasserschichten diente folgende Apparatur (s. Fig. 1).

In der Glasküvette mit flachem Boden K wurde die zu untersuchende Flüssigkeit W (Wasser) gegossen, in die die Glaslinse L mit einer konvexen unteren Oberfläche getaucht wurde[1]). Zur Befestigung der Linse diente der Stab Z, der in die Klammer U auslief, welche zum Einklemmen der Linse diente. Der Stab mit der an ihm befestigten Linse wurde an dem sehr dünnen Bronzeband T von etwa 50 cm Länge aufgehängt. Zur Erhöhung des Trägheitsmomentes des auf diese Art aufgehängten Systems diente die Scheibe P (es wurden Scheiben verschiedener Dimensionen benutzt), die auf den Stab Z aufgeschraubt wurde.

Indem man die Küvette mit Wasser mittels einer mit einem langen Hebel ausgestatteten Mikrometerschraube (in Fig. 1 nicht abgebildet) hob, konnte die Dicke der zwischen dem Boden der Küvette und der Linse befindlichen Wasserschicht verändert werden.

Zur Bestimmung der Formelastizität dieser Wasserschicht wurden die Drehschwingungen des aufgehängten Systems beobachtet, und zwar mit Hilfe der Spiegelung des Lichtstrahles, welchen das Spiegelchen m auf einen in einer Entfernung von 5 m vom Apparat befindlichen Schirm reflektierte.

Um Schwingungen hervorzurufen, wurde die Scheibe P folgendermaßen hergestellt (s. Fig. 2, welche die Ansicht der Apparatur von oben wiedergibt): Der in Fig. 2 gestrichelte Teil der Scheibe F war aus weichem Eisen, der übrige — aus Messing. Indem man auf den Telegraphenschlüssel K

[1]) Der Krümmungshalbmesser dieser Oberfläche betrug etwa 50 cm.

schlug und somit für kurze Zeit den Strom in den Elektromagneten A_1 und A_2 schloß, konnte man einen Drehimpuls erhalten, der das aufgehängte System in Schwingungen versetzte. Die Schwingungsdauer wurde mittels einer Stoppuhr gemessen.

Die Messung der Dicke der zwischen der Linse und der Küvette eingeschlossenen Wasserschicht an der engsten Stelle (die Entfernung h in Fig. 4) wurde mit Hilfe Newtonscher Ringe ausgeführt. Dazu diente

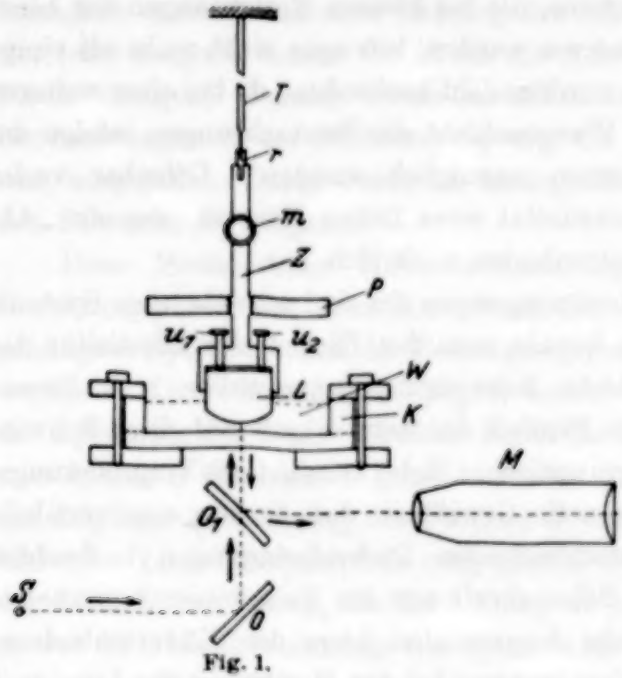


Fig. 1.

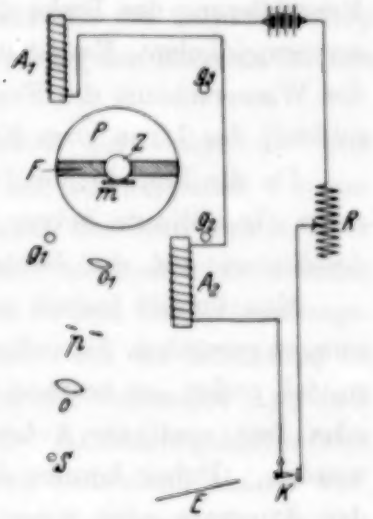


Fig. 2.

die monochromatische Lichtquelle S, deren Strahlen nach der Reflexion vom Spiegel O auf die zu untersuchende Wasserschicht fielen.

Die halbdurchsichtig versilberte Glasplatte O_1 gestattete, die Newtonschen Ringe mit Hilfe des mit einem Okularmikrometer versehenen Mikroskops M zu beobachten. Auf diese Weise konnte man die Durchmesser der Newtonschen Ringe messen. Wenn man auf der Abszissenachse die Nummern der beobachteten Ringe (der Reihe nach von der kleinsten begonnen) und auf der Ordinatenachse die Quadrate der Durchmesser abträgt, so müssen die auf diese Weise erhaltenen Punkte in einer geraden Linie liegen. Das durch diese Gerade von der Abszissenachse abgeschnittene Stück drückt in Teilen der halben Wellenlänge des benutzten Lichtes die gesuchte Entfernung der Linse vom Boden der Küvette aus. Hierbei erhalten wir jedoch keine Eindeutigkeit, weil die ganze Anzahl der in der zu messenden Entfernung enthaltenen Halbwellen sich auf diese Weise nicht bestimmen läßt.

Die Mehrdeutigkeit kann man jedoch beseitigen, wenn man die Beobachtungen von dem Moment der Berührung der Linsenoberfläche und des Küvettenbodens beginnt. Indem man die Küvette mit Hilfe der Mikrometerschraube herabließ, konnte man beobachten, wie die Ringe ununterbrochen enger werden, und nach der Zahl der verschwundenen Ringe die ganze Zahl der halben Wellen in der gemessenen Entfernung bestimmen.

§ 3. Beurteilung der möglichen Fehler. Die Periode derjenigen Schwingungen des aufgehängten Systems, die bei kleinen Entfernungen der Linse von dem Küvettenboden gemessen wurden, betrugen nicht mehr als einige Sekunden. Größere Perioden wurden nicht beobachtet, da bei einer weiteren Vergrößerung der Dicke der Wasserschicht die Beobachtungen infolge der unvermeidlichen Erschütterungen unmöglich wurden. Offenbar verlor die Wasserschicht die Formelastizität eines festen Körpers, was ein „Abreißen" der Linse vom Küvettenboden nach sich zog.

Da die Periode der Drehschwingungen des frei schwebenden Systems mehr als 1 Minute betrug, so konnte man den Einfluß der Elastizität des Anhängers auf die beobachtete Schwingungsdauer außer acht lassen.

Man konnte jedoch einen Einfluß der Schwerkraft auf diese Schwingungen vermuten. Da außer dem optischen Hebel kein anderes Vergrößerungsmittel vorlag, so bestand die volle Gewißheit, daß die um eine vertikale oder fast vertikale Achse stattfindenden Drehschwingungen beobachtet wurden. Daher konnte die Schwerkraft nur im Falle einer Asymmetrie des Apparats oder einer nicht horizontalen Lage des Küvettenbodens, die eine Neigung der Achse des Systems bei der Berührung der Linse mit dem Küvettenboden hervorrief, eine Rolle spielen. Um das zu vermeiden, wurde dem schwebenden System mit möglichster Sorgfalt die Form eines Rotationskörpers gegeben. Der Befestigungspunkt des Bandes (Fig. 1) wurde ebenfalls sorgfältig zentriert.

Zur Zentrierung der Linse wurde der Stab mit der Linse in die Patrone einer Drehbank eingeschraubt, die alsdann in Rotation versetzt wurde. Hierbei wurde die Spiegelung des Lichtstrahles beobachtet, die eine reelle Abbildung des leuchtenden Punktes bildete, die Linse wurde mit Hilfe dreier Schrauben (von denen zwei, U_1, U_2, in der Fig. 1 sichtbar sind) so eingestellt, daß die Lichtspiegelung bei der Rotation der Linse unbeweglich blieb. Auf diese Weise gelang es, den Krümmungsmittelpunkt der vorderen Oberfläche der Linse mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 0,2 mm zu zentrieren.

Zur Einstellung der Küvette waren drei vertikale Stellschrauben G_1, G_2, G_3 (die in Fig. 1 nicht angegeben sind) vorgesehen, deren Anordnung in Fig. 2 schematisch gezeigt ist. Die Einstellung selbst geschah auf folgende

Weise. Das am Bande T aufgehängte System wurde bis zu der Berührung des Bodens der Küvette und dem danach erfolgenden Nachlassen des Bandes herabgelassen. Wenn hierbei die Küvette nicht richtig eingestellt war, so neigte sich der Stab Z, und diese Neigung wurde durch das auf das obere Ende des Stabes gerichtete Mikroskop beobachtet. Wenn die optische Achse des Mikroskops parallel der Anordnungslinie der Schrauben G_1, G_2 war, so konnte die Einstellung der Küvette mittels der Schraube G_3 so korrigiert werden, daß eine Neigung des Stabes nicht mehr zu bemerken war (eine Neigung konnte nur in der zur Achse des Mikroskops senkrechten Fläche erfolgen). Danach wurde das Mikroskop umgestellt und die gleichen Beobachtungen in der Richtung G_2—G_3, die senkrecht zur ursprünglichen war, ausgeführt. Dabei wurde die analoge Einstellung der Küvette mittels der Schraube G_1 ausgeführt.

Diese Methode der Küvetteneinstellung hatte zur Folge, daß der Berührungspunkt mit dem Küvettenboden a, der Schwerpunkt des angehängten Systems b und der Befestigungspunkt des Bandes r sich in einer vertikalen Linie befanden (s. Fig. 3, welche einen schematischen Schnitt der Apparatur durch eine vertikale durch die Linie br und den Krümmungsmittelpunkt d der Linse L gehende Fläche darstellt; auf der Zeichnung ist die mögliche Abweichung des Punktes d von der die Achse des Apparats bildenden Linie br absichtlich vergrößert). Da der Krümmungshalbmesser der Linse 50 cm betrug, die Entfernung ab jedoch bedeutend kleiner war, so war die Gleichgewichtslage des Systems nach dem Nachlassen des Bandes in bezug auf Verschiebungen durch ein Rollen der Linse auf dem Küvettenboden stabil. Dagegen war die Gleichgewichtslage in bezug auf Drehungen um die Linie ad nicht stabil (wenn man außer der Schwerkraft keine anderen Kräfte in Betracht zieht).

Man muß ferner berücksichtigen, daß die Drehschwingungen bei einer gewissen, wenn auch sehr geringen Entfernung der Linse vom Küvettenboden beobachtet wurden; daher war, wenn auch nur teilweise, einer der Stützpunkte der Punkt r und die Rotationsachse, die Gerade ar oder eine innerhalb des Winkels dar liegende Gerade.

Somit konnten die Drehschwingungen des Systems nicht durch die Schwerkraft hervorgerufen werden, die nur im negativen Sinne wirken konnte, indem sie die beobachtete Schwingungsdauer vergrößerte.

Wenn man jedoch den außerordentlich kleinen Betrag des Winkels dar und die Größe der beobachteten Perioden (nicht mehr als einige Sekunden) berücksichtigt, so kann man eine solche Wirkung der Schwerkraft als bedeutungslos ansehen.

§ 4. Berechnung des Schubmoduls. Nehmen wir an, daß Θ den Drehungswinkel um die vertikale Achse des schwingenden Systems bezeichnet. Infolge der Formelastizität der zwischen Linse und Küvettenboden befindlichen Wasserschicht bildet sich das Drehmoment

$$P = -D\Theta, \tag{1}$$

wo der Proportionalitätsfaktor D die Direktionskraft ist, die von der Formelastizität des Wassers abhängt (die Elastizität des Bandes kann man außer

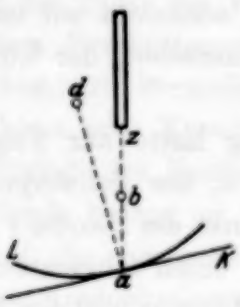


Fig. 3.

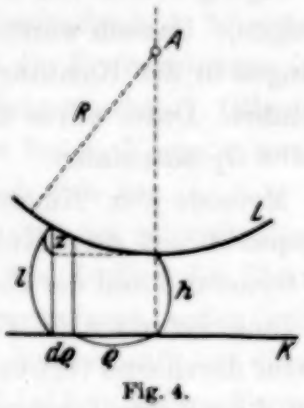


Fig. 4.

acht lassen, s. § 3). Wenn man die Schwingungsdauer mit τ und das Trägheitsmoment des Systems durch J bezeichnet, so ist

$$D = 4\pi^2 \frac{J}{\tau^2}. \tag{2}$$

Das Trägheitsmoment wurde mit Hilfe einer bifilaren Aufhängung bestimmt; da außerdem τ aus den Experimenten bekannt war, konnte man die Größe D berechnen.

Um nach den gefundenen Werten den Schubmodul des Wassers zu berechnen, mußte man die ungleichmäßige Dicke der Wasserschicht zwischen der Oberfläche der Linse L und der Küvette K (s. Fig. 4) und die mögliche Abhängigkeit des Schubmoduls von der Dicke der Schicht in Betracht ziehen. Zu diesem Zweck wollen wir die vertikale Wassersäule mit dem unendlich kleinen Querschnitt $\mathrm{d}\sigma$, die sich in der Entfernung ϱ von der Rotationsachse befindet, betrachten. Bei Drehung der Linse um den Winkel Θ wird die obere Basis der untersuchten Säule hinsichtlich der unteren um die Entfernung $s = \varrho\Theta$ verschoben; infolgedessen entsteht die Scherkraft

$$\mu(l)\frac{\varrho\Theta\,\mathrm{d}\sigma}{l}, \tag{3}$$

wo die funktionale Bezeichnung $\mu(l)$ auf die Abhängigkeit des Schubmoduls von der Dicke der Wasserschicht hinweist[1]).

Das Moment der erwähnten Scherkraft dP hinsichtlich der Rotationsachse ist gleich

$$\mathrm{d}P = \mu(l)\frac{\varrho^3\Theta}{l}\,\mathrm{d}\sigma. \tag{4}$$

Indem wir Polarkoordinaten ϱ, ϑ einführen und über die ganze Schicht integrieren, erhalten wir

$$P = 2\pi\Theta\int_0^\infty \frac{\mu(l)}{l}\varrho^3\,\mathrm{d}\varrho. \tag{5}$$

Hierbei wurde als obere Grenze des Integrals ∞ aus dem Grunde genommen, weil die Funktion $\mu(l)$ sich nur für sehr geringe Werte von l von Null unterscheidet.

Aus demselben Grunde kann man annähernd schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\varrho^2 &= 2Rz = 2R(l-h)\\ \text{und}\qquad \varrho\,\mathrm{d}\varrho &= R\,\mathrm{d}l,\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

wo R der Krümmungshalbmesser der Linse ist.

Indem man die Integrationsvariable ϱ durch l ersetzt, kann man mit Hilfe der Verhältnisse (6) dem Integral (5) folgende Form geben:

$$P = 4\pi R^2\Theta\int_0^\infty \frac{\mu(l)}{l}(l-h)\,\mathrm{d}l. \tag{7}$$

Indem wir die Gleichungen (1) und (7) vergleichen, erhalten wir

$$D = 4\pi R^2\int_h^\infty \mu(l)\frac{(l-h)}{l}\,\mathrm{d}l. \tag{8}$$

---

[1]) Hierbei muß man im Auge behalten, daß die von uns betrachtete Säule in ihren Eigenschaften nicht homogen sein kann, und zwar müssen sich ihre Eigenschaften, und somit auch der Schubmodul, längs ihrer Achse in Abhängigkeit von der Entfernung von den angrenzenden Glasoberflächen verändern. Deshalb bildet die Größe $\mu(l)$ in der Formel (3) in Wirklichkeit einen Mittelwert des Schubmoduls, der, wie man leicht einsieht, durch die Beziehung

$$\frac{1}{\bar{\mu}(l)} = \frac{1}{l}\int_0^l \frac{\mathrm{d}x}{\mu(x)}$$

gegeben ist, wo $\mu(x)$ der wahre Wert des Schubmoduls für Flüssigkeitsteilchen ist, welche sich in der Entfernung x von der Oberfläche des festen Körpers befinden.

Die Funktion $D(l)$ kann aus den Beobachtungen bestimmt werden; somit muß zur Berechnung des Schubmoduls $\mu(l)$ die Integralgleichung (8) gelöst werden.

Nach zweimaliger Differenzierung der Gleichung (8) finden wir ihre Lösung:

$$\mu(h) = \frac{h}{4\pi R^2} \frac{\mathrm{d}^2 D}{\mathrm{d}\, h^2}. \tag{9}$$

§ 5. Beobachtungsergebnisse. Die Beobachtungen der Schwingungsdauer des Systems mit gleichzeitiger Bestimmung der Entfernung h gestatteten die Abhängigkeit des Direktionsmomentes D von der Dicke h zu bestimmen. Der Charakter dieser Abhängigkeit ist aus der Kurve I in Fig. 5 zu sehen, wo auf der Abszissenachse die Werte von h in Mikron und auf der Ordinatenachse die Werte von D in absoluten Einheiten aufgetragen sind. Offenbar fällt die Formelastizität der Wasserschicht mit der Vergrößerung ihrer Dicke schnell ab und verschwindet bei einer gewissen kritischen Dicke.

Hierbei wurden jedoch anfänglich von einer Messungsreihe zur anderen vollständig unreproduzierbare Resultate erhalten.

Es lag nahe, eine ungenügende Reinheit des untersuchten Wassers zu vermuten. Von welcher Bedeutung die Qualität des Wassers ist, ist deutlich aus Fig. 5 zu sehen, wo die verschiedenen Kurven sich auf verschiedene Wasserproben beziehen; Kurve I bezieht sich auf gewöhnliches, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln destilliertes Wasser. Die Kurven II und III beziehen sich auf zwei verschiedene Messungsreihen mit in einem Quarzapparat destillierten Wasser. Wir sehen, daß auch mit diesem Wasser keine reproduzierbaren Resultate erhalten wurden (die möglichen Verunreinigungen konnten hier dadurch hervorgerufen werden, daß der Quarzdestillierapparat aus zwei einzelnen nicht aneinandergeschliffenen Teilen bestand).

Reproduzierbare Ergebnisse wurden nur bei Verwendung von zum zweiten Male in einem besonderen Apparat aus Jenaer Glas destilliertem Wasser erhalten. Die Ergebnisse sind in der Fig. 5, Kurve IV dargestellt und entsprechen somit dem Wasser von maximaler Reinheit.

Wir sehen also, daß die Formelastizität der dünnen Wasserschichten sehr wesentlich von der Anwesenheit fremder Bestandteile abhängt. In Anbetracht einer solchen Empfindlichkeit hinsichtlich der Verunreinigungen war es wichtig, sich davon zu überzeugen, daß die Verunreinigungen, die aus der Luft in die Küvette mit Wasser kommen konnten, auf die Messungen

keinen Einfluß ausübten. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit Wasser von maximaler Reinheit ausgeführt, nachdem es verschieden lange Zeit in der Küvette gestanden hatte. Jedoch sogar ein Aufenthalt von 24 Stunden an der Luft übte keinerlei Einfluß auf das Resultat aus. Außerdem wurde der Einfluß der Lösung bestimmter Stoffe auf die Formelastizität der Wasserschichten untersucht.

Es zeigte sich, daß die Auflösung von Chlornatrium, sogar in großen Konzentrationen, keinerlei Einfluß auf die Formelastizität des Wassers von maximaler Reinheit ausübte; dagegen rief der typische oberflächenaktive Stoff Saponin eine scharfe Vergrößerung der kritischen Dicke der elastischen Wasserschicht hervor, so daß anstatt der Kurve IV eine der Kurve II analoge Kurve erhalten wurde.

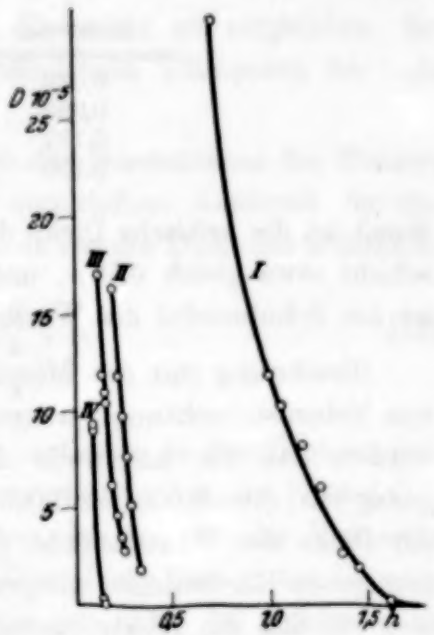


Fig. 5.

Wie aus der Formel (9) hervorgeht, kann man, wenn man die D als Funktion von h ermittelt hat, den Wert des Schubmoduls $\mu(h)$ für verschiedene Werte von h finden. Da jedoch bei einer graphischen Differenzierung die Messungsfehler sich in stark vergrößertem Maße äußern, so wurde statt der graphischen Differenzierung folgende Berechnungsmethode angewandt: Die Funktion $D(h)$ in der Nähe des uns interessierenden Wertes von h kann man durch die Interpolationsformel

$$D = \frac{C}{h^n} \tag{10}$$

ausdrücken, wo C eine Konstante ist.

Indem wir diesen Wert von D in die Formel (9) einsetzen, erhalten wir die Gleichung

$$\mu(h) = \frac{n(n+1)}{4\pi R^2 h} D, \tag{11}$$

mit deren Hilfe es möglich ist, $\mu(h)$ nach Festlegen eines bestimmten Wertes von n zu berechnen. Für den oberen Teil der Kurve IV (s. Fig. 5) wurde n gleich 7 angenommen[1]).

[1]) Das bedeutet eine Abnahme der Größe μ nach dem Gesetz:

$$\mu = \frac{B}{h^8}$$

Auf diese (durchaus keinen Anspruch auf Genauigkeit erhebende) Weise wurden folgende Werte des Schubmoduls μ für verschiedene Dicken der Wasserschicht gefunden.

h (in Mikron)	μ (in absoluten Einheiten)
0,089	$1{,}9 \cdot 10^8$
0,093	$1{,}7 \cdot 10^8$
0,137	$4{,}0 \cdot 10^6$
0,150	0

Somit ist die kritische Dicke der noch Formelastizität zeigenden Wasserschicht etwa gleich 0,15 μ, und bei einer Dicke der Schicht von 0,09 μ ist der Schubmodul des Wassers nur etwa 300mal geringer als für Blei.

Gleichzeitig mit den Messungen des Schubmoduls wurde eine Reihe von Nebenbeobachtungen ausgeführt. Vor allem muß darauf hingewiesen werden, daß die Amplitude der beobachteten Drehschwingungen stets gering war, etwa 0,0002 bis 0,0001 Radiant und weniger. Bei kleinen Werten der Dicke der Wasserschicht (die den oberen nicht in der Fig. 5 eingetragenen Kurventeilen entsprachen) war die Formelastizität des Wassers so groß, daß die Elektromagnete (s. Fig. 2) keinerlei merkliche Schwingungen erwecken konnten. Bei großen Dicken der Schicht war es nicht möglich, die Amplitude der Schwingungen weiter zu vergrößern, weil in diesem Falle eine bedeutende Dauerdeformation erhalten wurde, die der Größe nach fast der ersten Ablenkung gleichkam. Hierbei war die Dämpfung der Schwingungen sogar bei geringer Amplitude sehr bedeutend, so daß es nicht gelang, mehr als fünf bis sechs volle Schwingungen zu beobachten. Die Beobachtungen werden jedoch vollkommen verständlich, wenn man die Größe der unter diesen Bedingungen von der dünnen Wasserschicht erlittenen Deformationen in Betracht zieht.

Die Rechnung zeigt, daß bei einer Schichtdicke von $h = 10^{-5}$ cm und einer Schwingungsamplitude von 10^{-4} (im Bogenmaß) die maximale Scherung für eine Wasserschicht den Wert von 0,16 erreicht. Bei so großen Deformationen ist es ganz natürlich, Dauerdeformationen und eine starke Dämpfung der Oszillationen zu erwarten.

Zusammenfassend können wir sagen, daß reines Wasser in einer dünnen Schicht die Formelastizität eines festen Körpers hat, die bei einer Dicke von mehr als 0,15 μ verschwindet.

Eine Verunreinigung des Wassers vergrößert seine Formelastizität scharf und erhöht die bezeichnete Maximaldicke.

§ 6. Folgerungen. Zum Schluß wollen wir versuchen, unsere Ergebnisse mit einer Reihe anderer Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen und ferner einige allgemeine Schlüsse zu ziehen.

Erstens ist es von Interesse, die gefundene Formelastizität der dünnen Wasserschichten mit der anormal hohen Viskosität zu vergleichen, die K. Terzaghi[1]) dem in den dünnen schlitzenartigen Ultraporen der Gele und Tone enthaltenen Wasser zuschreibt.

Gerade auf Grund von Versuchen über das Durchsickern des Wassers durch Ton erhielt Terzaghi folgenden empirischen Ausdruck für die innere Reibung des Wassers η in Abhängigkeit von der Dicke der Schicht h:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{a}{\left(\frac{h}{2}\right)^3}\right), \tag{12}$$

wo η_0 die normale Viskosität des Wassers und a die in den Grenzen von $6 \cdot 10^{-42}$ bis $2{,}4 \cdot 10^{-43}$ eingeschlossene Konstante ist. Aus der Formel (12) kann man die Dicke der Schicht berechnen, bei der sich die Viskosität verdoppelt, d. h. für welche $\eta = 2\,\eta_0$ ist. Diese Dicke liegt in den Grenzen von 0,14 bis 0,10 μ, d. h. sie kommt derjenigen nahe, bei welcher nach meinen Daten die Formelastizität des Wassers sich äußert und schnell zunimmt.

Andererseits ist bekannt, daß die Viskosität bei Vorhandensein der Formelastizität (z. B. bei festen Körpern oder Gelen) aufhört, eine bestimmte physikalische Größe zu sein, und daß man bestenfalls von einer „scheinbaren Viskosität" sprechen kann, die von dem Geschwindigkeitsgradienten abhängt. Daher muß die Größe η und folglich auch die Größe a in der Formel (12) von der Geschwindigkeit abhängen. Diese Abhängigkeit zu untersuchen, wäre von besonderer Wichtigkeit, da von ihrer Form die mechanischen Eigenschaften der Lehme und Gele abhängen müssen.

Die Fähigkeit der Tone, die Form trotz der Wirkung der Schwerkraft beizubehalten, kann man ebenfalls unmittelbar auf die Eigenschaften der dünnen Wasserschichten zurückführen.

Ferner haben die von mir untersuchten Eigenschaften der dünnen Wasserschichten eine unmittelbare Bedeutung für die Theorie der Schmierwirkung der Flüssigkeiten. In der Tat, wenn die dünne Flüssigkeitsschicht,

---

[1]) K. Terzaghi, Erdbaumechanik. S. 124—125. Wien 1925. Siehe gleichfalls den Artikel von K. Terzaghi aus d. Handb. d. Physikal. und technischen Mechanik IV [2], S. 568; siehe auch P. P. Lasareff, l. c.

die sich zwischen den Oberflächen zweier fester Körper befindet, die Starrheit eines festen Körpers hat, kann das Gleiten erst dann beginnen, wenn die tangentiale Kraft eine gewisse Grenze überschreitet.

Zu einer analogen Anschauung gelangte bereits früher W. Hardy[1]).

Mit Hilfe der von mir angewandten Apparatur konnte das Vorhandensein der Fließgrenze (yield value) sogar bei einer Dicke der Wasserschicht von vielen Dutzend Molekülen unmittelbar beobachtet werden. Das Schließen des Stromes in den Elektromagneten rief keine kontinuierliche Drehung des Systems hervor bei genügend geringer Entfernung h (siehe Fig. 4) und nicht allzu großer Stromstärke.

Schließlich können aus der vorliegenden Arbeit verschiedene in theoretischer Hinsicht wichtige Schlüsse gezogen werden.

Die von den dünnen Wasserschichten gezeigten Eigenschaften, die denjenigen der festen Körper nahe kommen, veranlassen zu der Annahme, daß die Orientierung der Moleküle sich von der Oberfläche des Glases bis auf eine bedeutende Tiefe innerhalb des Wassers ausbreitet und allmählich infolge der störenden Wirkung der Wärmebewegung verschwindet. Hierbei müssen sich Ketten bilden, die aus Hunderten orientierten Molekeln bestehen. Infolge einer solchen Anordnung verlieren die Molekeln die Beweglichkeit, was die Formelastizität bedingt. Bekanntlich vermutete W. Hardy eine solche Ausbreitung der Orientierung und nannte sie „Dyachisis"[2]). Die Anwendung von Röntgenstrahlen gestattete das Vorhandensein einer solchen Orientierung für eine Reihe von Verbindungen mit einer langen Kette zu beweisen[3]).

Schwieriger zu erklären sind jene scharfen Veränderungen der Elastizität, die durch Verunreinigungen hervorgerufen werden. Die geringe Größe der Konzentrationen, die bedeutende Veränderungen hervorrufen, veranlassen uns anzunehmen, daß die Konzentration dieser Stoffe in der sich von der Glasoberfläche auf eine gewisse Tiefe ins Innere der Flüssigkeit erstreckende Wasserschicht größer als in der übrigen Wassermasse ist. Eine derartige Vermutung widerspricht den gewohnten Vorstellungen von der Adsorption oberflächenaktiver Stoffe, nach denen die gesättigte Adsorptionsschicht monomolekular ist. Man kann aber annehmen, daß der Mechanismus, der die Bildung von orientierten Schichten von der Dicke von Hunderten

---

[1]) Siehe z. B. W. Hardy u. L. Bircumshaw, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 2, 1925; W. Hardy, Phil. Trans. (A) **230**, 1, 1931.

[2]) Siehe z. B. W. Hardy, Phil. Trans. (A) **230**, 1, 1931.

[3]) Siehe z. B. J. J. Trillat, Les applications des Rayons X. Paris 1931.

von Molekeln an der Oberfläche eines festen Körpers bedingt, sich auch in der Anwesenheit eines Lösungsmittels äußert. Von diesen Schichten ist nur die erste fest an der Oberfläche haftende Schicht im gewöhnlichen Sinne adsorbiert. Die übrigen Schichten hängen locker an. Hierbei kann die Molekelzahl in der Schicht mit der Entfernung von der Oberfläche abnehmen. Es ist interessant, daß zu einer analogen Vorstellung von der allmählichen Abnahme der Molekelzahl in der Schicht mit der Entfernung von der Oberfläche auf Grund von theoretischen Überlegungen Landé und Lorenz[1]) für den Fall von Molekeln einer Art in der Nähe einer leitenden Oberfläche gelangten; vielleicht kann man diese Vorstellungen in Einklang mit den üblichen Vorstellungen von der Adsorption bringen.

Schlußfolgerungen.

1. In dünnen Schichten hat Wasser Formelastizität, die durch einen meßbaren Schubmodul charakterisiert wird, und hat somit die Eigenschaft eines festen Körpers.

2. Der Schubmodul fällt rasch mit Vergrößerung der Dicke der Wasserschicht.

Für reinstes Wasser ist der Schubmodul bei einer Dicke der Schicht von 0,09 μ gleich etwa 2 kg/mm^2, und bei einer Dicke der Schicht von mehr als 0,15 μ gleich Null (in den Grenzen der Empfindlichkeit der angewandten Methode).

3. Die Formelastizität des Wassers hängt in außerordentlich hohem Maße von den geringen Beimischungen ab, in deren Anwesenheit die Dicke der elastischen Schicht bis auf 1,5 μ und mehr steigt.

4. Eine Beifügung von Chlornatrium sogar in großen Konzentrationen wirkt auf die Formelastizität des Wassers nicht ein.

5. Wasser in dünnen Schichten hat eine Fließgrenze (Yield value): Eine tangentiale Kraft, die geringer als eine bestimmte Größe ist, verursacht eine Scherung, die mit der Zeit nicht zunimmt.

6. Zur Erklärung der Formelastizität der dünnen Wasserschichten muß man die Bildung von Ketten voraussetzen, die aus Hunderten orientierten Molekeln bestehen, die sich von der Oberfläche des festen Körpers in das Innere der Flüssigkeit ziehen, wo sie durch die Wärmebewegung abgerissen werden.

---

[1]) A. Landé u. R. Lorenz, ZS. f. anorg. Chem. **125**, 47, 1922; siehe auch R. Bradley, On polymolecular Films. Phil Mag. (7) **10**, 323, 1930.

7. Die scharfe Veränderung der Formelastizität der Wasserschichten bei minimalen Verunreinigungen veranlaßt uns, in der Nähe der Oberfläche eines festen Körpers das Vorhandensein polymolekularer Schichten oder orientierter Molekelketten des gelösten Stoffes in der Länge von Hunderten von Molekeln vorauszusetzen. Die Schlußfolgerungen 6 und 7 sind offenbar eng miteinander verbunden.

Zum Schluß betrachte ich es als eine angenehme Pflicht, meinen tiefen Dank dem Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff auszusprechen für das Interesse, das er der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte. Herrn Prof. N. K. Stschodro bin ich für eine Reihe wertvoller Ratschläge und kritischer Bemerkungen zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. P. A. Rehbinder danke ich für eine ganze Reihe liebenswürdigerweise gegebener Hinweise. W. P. Lasareff danke ich herzlich für die Herstellung der Zeichnungen.

Eine magnetische Untersuchung der Ein-Elektronenbindungen in Verbindungen vom Typ der Tellur-Dimethyl-Dihalogenide.

Von **S. S. Bhatnagar** und **T. K. Lahiri** in Lahore (Indien).

(Eingegangen am 29. Mai 1933.)

Die interessante Untersuchung von Lowry und Gilbert[1]) über die magnetischen Eigenschaften der Tellur-Dimethyl-Dihalogenide, denen Ein-Elektronenbindungen zugeordnet wurden, beruht auf der Annahme, daß diese Verbindungen paramagnetisch sein sollten. Dieser Annahme kann man zweierlei entgegenhalten. Vor allem übersieht sie, daß Sugden diese Verbindungen immer paarweise schreibt, so daß alle Elektronen magnetisch gepaart sind und die Verbindung sich daher so verhalten kann, als ob sie aus diamagnetischen Molekülen bestünde. Zweitens könnte der gesamte diamagnetische Beitrag der Moleküle den paramagnetischen Effekt der Ein-Elektronenbindung verdecken. Sugdens Behauptung, daß diese Bindung immer nur paarweise auftritt, befriedigt nicht; um sie zu einer befriedigenden Antwort zu machen, müßte für sie irgendeine physikalische Bestätigung vorliegen. Könnte z. B. gezeigt werden, daß die Moleküle in solchen Verbindungen zu zweien oder in gerader Anzahl assoziiert sind, so könnten wir diese Beweisführung anerkennen. Der zweite Einwand ist dagegen stichhaltig, und man kann leicht entscheiden, ob die Verbindung eine paramagnetische Konfiguration enthält, indem man ihre magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Da der Paramagnetismus allgemein das Curiesche oder das modifizierte Weisssche Gesetz befolgt, so müßte die Substanz dann eine merkliche Änderung mit der Temperatur zeigen, auch wenn der Paramagnetismus durch die übrigen diamagnetischen Moleküle verdeckt sein sollte. Es scheint auch, daß in einem Molekül wie $(CH_3)_2Te<^{J}_{J}$ die Einfachelektronenbindungen gegeneinander gewinkelt sein und ein resultierendes Moment ergeben müssen. Selbst dann können die Suszeptibilitätsbestimmungen allein nicht viel aussagen, weil es möglich ist, daß der paramagnetische Effekt durch den Diamagnetismus anderer Molekülteile verdeckt wird; es sei denn, es wird gleichzeitig auch der Temperaturverlauf untersucht.

---

[1]) T. M. Lowry u. F. L. Gilbert, Nature **123**, 85, 1929.

In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, die magnetischen Daten zu vervollständigen, um so vom magnetochemischen Standpunkt aus befriedigenden Aufschluß über den Aufbau der Verbindungen vom Typ der Tellur-Dimethyl-Dihalogenide zu gewinnen und über die Wahrscheinlichkeit oder aber das sichere Vorhandensein von Einfachbindungen in ihnen.

Versuchsanordnung. Die folgenden organischen Tellurverbindungen wurden nach den Methoden von Vernon[1]) hergestellt:

	Sm P
α $(CH_3)_2TeJ_2$	127,0°
α $(CH_3)_2TeCl_2$	92,5°
α $(CH_3)_2TeBr_2$	92,0°
α $(CH_3)_2Te(NO_3)_2$	142,0°

Von diesen Verbindungen schmelzen das Chlorid, das Bromid und das Nitrat unzersetzt, während das Jodid sich beim Schmelzen zersetzt.

Der Einfluß der Temperatur auf die diamagnetische Suszeptibilität dieser Verbindungen wurde mit einer magnetischen Waage nach Oxley[2]) gemessen. Die Substanz war in einem kleinen dünnen Röhrchen aus Pyrexglas, das an dem einen Arm eines leichten Glassystems befestigt war, in einem inhomogenen Felde vermittelst eines feinen Phosphorbronzedrahtes aufgehängt. Mit dem anderen Arm war ein doppelt aufgehängter Spiegel verbunden, der an einem in passendes Öl tauchenden Dämpfer aus Aluminium befestigt war. Da die Empfindlichkeit der bifilaren Aufhängung durch die Verschiebung der Substanz nicht merklich verändert wurde, war es nicht nötig, den Körper mit Hilfe eines Torsionskopfes in die Anfangslage zurückzubringen. Ablenkungen wurden direkt mit Lampe und Skale gemessen. Die Heizeinrichtung war ein kleiner elektrischer Ofen, der aus einem Quarzrohr bestand, um das feiner Eurekadraht gewickelt war, und der zwischen den Polschuhen über das Röhrchen mit der Substanz geschoben werden konnte. Durch geeignete Vorkehrungen wurden Störungen infolge von Luftströmungen und Wärmeleitung zum Waagebalken vermieden. Die Temperaturen wurden mit einem genauen Thermometer und mit einem geeichten Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen, dessen eine Lötstelle sich gerade oberhalb des Proberöhrchens befand. In den Heizstrom war ein Milliamperemeter geschaltet, um den zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur notwendigen Strom innehalten zu können. Der

[1]) Vernon, Journ. Chem. Soc. **117**, 86, 1920.
[2]) A. E. Oxley, Phil. Trans. (A) **214**, 109, 1914.

Strom im Elektromagneten betrug für alle Beobachtungen 4,5 Amp. Die Genauigkeit der Waage lag angenähert innerhalb $\pm 5\%$.

Die Tabelle 1 gibt einige der an $(CH_3)_2TeCl_2$ gemachten Beobachtungen:

Tabelle 1.
Ablenkungen sind in Millimetern angegeben.

Temperatur in °C	Ablenkung für das leere Röhrchen	Ablenkung für Röhrchen und $(CH_3)_2TeCl_2$	Ablenkung für die Substanz
18,5	94,0	160,0	66,0
37,0	96,0	162,0	66,0
58,0	97,5	165,0	67,5
81,5	96,0	164,0	68,0
90,0	98,6	169,5	70,9
110,0 (zersetzt)	96,0	161,2	65,2

Die Suszeptibilitäten selbst wurden nicht für jede Temperatur ausgerechnet, da der Einfluß der Temperatur auf die Ablenkungen und damit auch auf die Suszeptibilität praktisch vernachlässigt werden kann.

Die entsprechenden Ergebnisse für $(CH_3)_2TeBr_2$ folgen in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Temperatur in °C	Ablenkung für das leere Röhrchen	Ablenkung für Röhrchen und $(CH_3)_2TeBr_2$	Ablenkung für die Substanz
19	96,5	155,3	58,8
35	97,0	156,5	59,5
57	98,0	158,0	60,0
65	99,0	159,7	60,7
84	98,8	159,8	61,0
91	99,5	158,5	59,0
98	97,0	156,8	59,8

Der Einfluß der Temperatur auf χ wurde außerdem an den Verbindungen $(CH_3)_2TeJ_2$ und $(CH_3)_2Te(NO_3)_2$ untersucht; aber selbst in diesen Fällen wurde keine merkliche Änderung beobachtet.

Vergleich der berechneten und beobachteten Werte für die Suszeptibilitäten. Angus und Farquharson[1]) haben die Struktur von Berylliumverbindungen dadurch gefunden, daß sie die theoretischen Werte für die Suszeptibilitäten mit den beobachteten verglichen haben. Der berechnete Wert wird so ermittelt, daß man die Suszeptibilitäten der Ionen, Atome, Atomgruppen, Valenzbindungen und anderer konstitutiver Korrektionsglieder je nach der Art der Konfiguration nach dem Pascalschen Verfahren addiert. Stimmt

[1]) W. R. Angus u. J. Farquharson, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 579, 1932.

der beobachtete Wert mit dem berechneten überein, so ist es berechtigt, als Struktur die der theoretischen Berechnung zugrunde gelegte anzunehmen. Diese Methode wurde hier benutzt. Die diamagnetischen Suszeptibilitäten der Atome und Atomgruppen in den Angaben von Pascal wurden für $\chi_{H_2O} = -0{,}72 \cdot 10^{-6}$ korrigiert. Bei der Berechnung der theoretischen Werte wurden alle chemischen Bindungen als einfache Elektronenpaarbindungen angesetzt.

Die Methode zur Ableitung der berechneten Werte möge durch die Angabe der Berechnung für $(CH_3)_2TeBr_2$ in der Tabelle 3 veranschaulicht werden.

Tabelle 3.

Atome	$-\Delta\chi_A \cdot 10^6$	$-\chi_A \cdot 10^6$
Te	39,5	39,5
2 C	5,95	11,9
6 H	2,9	17,4
2 Br	31,1	62,2
	$\Sigma(-\chi_A \cdot 10^6) = -\chi_M \cdot 10^6 =$	131,0
	$\chi =$	$0{,}41 \cdot 10^{-6}$

Zum besseren Vergleich der in der oben beschriebenen Weise berechneten Werte mit den beobachteten sind sie in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Molekül	Berechnet		Beobachtet
	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$
$(CH_3)_2TeBr_2$	131,0	0,41	0,37
$(CH_3)_2TeCl_2$	109,8	0,48	0,42
$(CH_3)_2TeJ_2$	159,8	0,38	0,36
$(CH_3)_2Te(NO_3)_2$	105,8	0,37	0,30

Zwischen berechneten und beobachteten Werten scheint recht gute Übereinstimmung zu herrschen. Es treten praktisch keine Unterschiede auf, die Einzelelektronenbindungen zugeschrieben werden können, und es scheint, daß alle Valenzen voll abgesättigt sind. Hiernach und nach den Versuchen über die thermische Veränderlichkeit von χ ist es wahrscheinlich, daß in diesen Verbindungen Einzelelektronenbindungen nicht existieren.

Wir können auch die Werte für die Suszeptibilität nach der von Pascal benutzten Methode berechnen, in der er konstitutive Korrektionsglieder

für Dihalogenide (λ für Dichloride = 4,3, λ für Dibromide und Jodide = 6,2) einführt. Die für χ_M berechneten und beobachteten Werte sind die folgenden:

	Berechnet	Beobachtet
$(CH_3)_2TeBr_2$	124,8	117,48
$(CH_3)_2TeCl_2$	105,5	95,98
$(CH_3)_2TeJ_2$	153,6	148,14

Die Werte für $(CH_3)_2Te(NO_3)_2$ sind nicht angegeben, da der konstitutive Korrektionsfaktor nicht bekannt ist.

Die Übereinstimmung ergibt sich noch besser und macht den Beweis gegen das Auftreten von Einzelelektronenbindungen noch befriedigender.

Linus Pauling[1]) hat in einer wichtigen Arbeit einen formalen Beweis und das Kriterium gegeben, die für stabile Elektronenpaarbindungen erfüllt sein müssen. Er hat mit Hilfe der Quantenmechanik festgestellt, daß das magnetische Moment eines Moleküls oder eines komplexen Ions von ungepaarten Elektronen herrührt. Er hat auch gezeigt, daß die Einfachelektronenbindungen die Stabilität des Moleküls vermindern und im allgemeinen nur selten auftreten. Die hier gefundenen negativen Resultate und die Stabilität dieser Verbindungen unterstützen die Ansicht von Sidgwick darüber, daß für die chemische Bindung in den Verbindungen von dem Typ der Tellur-Dimethyl-Dihalogenide das Vorhandensein von Elektronenpaaren verantwortlich ist.

Lahore, University Chemical Laboratories, University of the Panjab.

[1]) Linus Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 3225, 1931.

Flüssige Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit.

Von **L. D. Mahajan** in Patiala (Indien).

(Eingegangen am 22. Mai 1933.)

In meinen früheren Arbeiten habe ich das allgemeine Verhalten[1]), Lebensdauer[2]), Größe[3]) flüssiger Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit untersucht, sowie die Einflüsse störender Faktoren, von Temperatur[4]), umgebendem Medium[5]) und Druckerniedrigung[6]). Um nun der wahren Erklärung der Erscheinung näher zu kommen, habe ich die beiden folgenden Versuche angestellt:

1. Wurden die Tropfen mit einem starken Mikroskop im hellen Sonnenlicht beobachtet, so zeigten sich Newtonsche Farbenstreifen, wenn das Sonnenlicht auf den Tropfen geworfen wurde.

2. Ein heller Lichtstrahl wurde in einem dunklen Raum zwischen Tropfen und Flüssigkeitsoberfläche hindurchgeschickt und fiel dann auf den Schirm. Zwischen dem Bilde des Tropfens und dem der Flüssigkeitsoberfläche ließ sich ein feiner Strich diffusen Lichtes beobachten. Dieser Strich war nicht ganz gerade, sondern in der Mitte etwas durchgedrückt und hatte konvex-konkave Form.

Hieraus wurde geschlossen, daß zwischen Tropfen und freier Flüssigkeitsoberfläche eine dünne Schicht aus Luft (oder aus dem umgebenden Medium) gleichmäßig variierender Dicke, entsprechend der Tropfenform, vorhanden sein muß, und daß diese dünne Luftschicht (oder Schicht des umgebenden Mediums) den Tropfen über der freien Oberfläche der Flüssigkeit trägt. Deswegen wird die Lebenszeit des schwimmenden Tropfens mit abnehmendem Luftdruck kürzer, und existiert überhaupt keine Lebensdauer, wenn der Druck der umgebenden Luft auf etwa 5 oder weniger als 5 cm Quecksilbersäule vermindert wird. Dies ist der Grund, warum in Höhen von 4200 m über dem Meeresniveau an keine primären Tropfen gebildet werden können.

Dieser Schluß bestätigt die in meinen früheren Arbeiten gefundenen Ergebnisse.

Patiala (Indien), Physics Laboratory, Mohindra College, 30. April 1933.

---

[1]) J. B. Seth, C. Anand u. L. D. Mahajan, Phil. Mag. **7**, 247—253, 1929; L. D. Mahajan, Nature **126**, 761, 1930; **127**, 70, 1931.
[2]) L. D. Mahajan, Current Science **1**, 128, 1933, Nr. 5.
[3]) L. D. Mahajan, ebenda **1**, 100, 1933, Nr. 4.
[4]) L. D. Mahajan, ZS. f. Phys. **79**, 389—393, 1932.
[5]) L. D. Mahajan, Phil. Mag. **10**, 383—386, 1930.
[6]) L. D. Mahajan, Current Science **1**, 162—163, 1932, Nr. 6.

Dispersionsmessungen an Kaliumbromid und Kaliumjodid im Ultraroten.

Von **K. Korth** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1933.)

Außer den Dispersionsmessungen enthält die Arbeit technische Angaben über die Herstellung großer Salzkristalle aus dem Schmelzfluß.

§ 1. Zusammenfassende Übersicht. Beim Bau von Prismenspektrographen für das Ultrarot gab es früher eine äußere Schwierigkeit: An geeignetem durchlässigen Prismenmaterial stand in beliebiger Menge nur NaCl (brauchbar bis etwa 15 μ) zur Verfügung. KCl (Sylvin) war in der zur Prismenherstellung erforderlichen Kristallgröße nur selten zu beschaffen. Diesem Mangel an leicht erreichbarem Kristallmaterial ist durch die Herstellung von Schmelzflußkristallen abgeholfen worden. Das erste Verfahren dieser Art ist hier im Institut von Kyropoulos[1]) ausgearbeitet und auch beschrieben worden. Es unterscheidet sich von dem Vorbild von Tammann und Veszi[2]) durch die Benutzung einer radial nach außen wirkenden Kühlung. Das späterhin im Institut benutzte Verfahren wird in § 2 erläutert, da viele briefliche Anfragen an das Institut allgemeines Interesse dafür bekundet haben.

Außer künstlichen KCl-Prismen werden im Institut hauptsächlich Prismen aus KBr verwandt. Sie haben im Ultravioletten eine sehr große Dispersion. Sie ist von Gyulai[3]) ausgemessen worden. Im Ultraroten hat Gundelach[4]) die Dispersion des KBr bis 18 μ an die bekannte des Sylvins angeschlossen. Dabei hat er für die längeren Wellen die Größe der Wellenlängen aus interferometrischen Messungen ermittelt. Er bestimmte die Ordnungszahlen und die Interferometerkonstante mittels der Beziehung $m_1\lambda_1 = m_2\lambda_2 = \text{const}$ durch Ausmessen der Interferenzmaxima im bekannten Spektralbereich bis 18 μ. Die Anschlußwellen λ_1 und λ_2 hatten die

---

[1]) S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.
[2]) G. Tammann u. G. Veszi, ebenda **150**, 355, 1926.
[3]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **46**, 80, 1927.
[4]) E. Gundelach, ebenda **66**, 775, 1930. In dieser Arbeit sind drei Druckfehler zu berichtigen: Es muß heißen S. 777, 3. Zeile von oben: $n \cdot \sin\frac{\varphi}{2} = \sin\alpha$, ferner in Tabelle 1, letzte Spalte: $0{,}0_32$ statt 0,032 usf. und ebenso S. 778 in der Mitte bei den drei Temperaturkoeffizienten $0{,}0_436$ statt 0,0436 usf.

Größe 15,63 und 17,60 μ. Bei höheren Ordnungszahlen können kleinere Fehler in diesen Wellenlängen zu großen Fehlern in der Ermittlung der Interferometerkonstante und der Dispersionskurve führen. Deswegen habe ich die Interferometerkonstante durch sehr genaue Interferenzmessungen im sichtbaren Spektrum bestimmt und die Dispersionsmessungen an KBr für $\lambda > 18$ μ nachgeprüft. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5 und 6. Die Dispersion des KBr ist etwas geringer als bei Gundelach. Außerdem habe ich die Dispersionskurve von KJ im Bereich von 1 bis 29 μ zum ersten Male bestimmt. Diese Messungen finden sich in Tabelle 2 bis 4 und Fig. 3.

§ 2. Herstellung der Kristalle. Die Herstellung der Kristalle erfolgt heute unter Benutzung eines möglichst linearen Temperaturgefälles. Die Fig. 1 zeigt die Anordnung. Sie ist im wesentlichen von Dr. Hilsch und Dr. Bauer ausprobiert worden. *a* ist ein kleines zylindrisch gedrehtes Einkristallstück, das man sich nach dem Verfahren von Kyropoulos herstellt. Es hat 2 bis 3 cm Durchmesser, und seine Grundfläche ist eine Würfelspaltfläche. Diesen Kristall taucht man wenige Millimeter tief in die Schmelze und kühlt ihn mittels strömenden Wassers (Rohrsystem *b*). Dadurch entsteht im Laufe von 3 bis 4 Stunden unten am Kristall eine flache, kalottenförmige Kristallscheibe von etwa 8 cm Durchmesser und 2 cm Dicke. Nach Abschluß dieser Vorarbeit wird bis eben über die Kristallscheibe ein flacher, aus einer Rohrschnecke gebildeter Kühler heruntergelassen. Er wird ebenfalls von Wasser durchströmt. Dann wird die Kristallplatte mitsamt den beiden Kühlern im Laufe von etwa 10 Stunden in kleinen Schritten oder kontinuierlich nach oben gezogen. Nach Fertigstellung wird der noch heiße Kristall mit einer mit Asbest bewickelten Zange gefaßt und vom Ansatzstück abgebrochen. Man legt auf den Deckel des Tiegels eine Asbestscheibe und darauf den Kristall. Dann läßt man den Ofen in etwa 24 Stunden abkühlen. Der Durchmesser des auf diese Weise gezogenen Einkristalls ist allein bedingt durch die Ausmaße des benutzten Tiegels bzw. des elek-

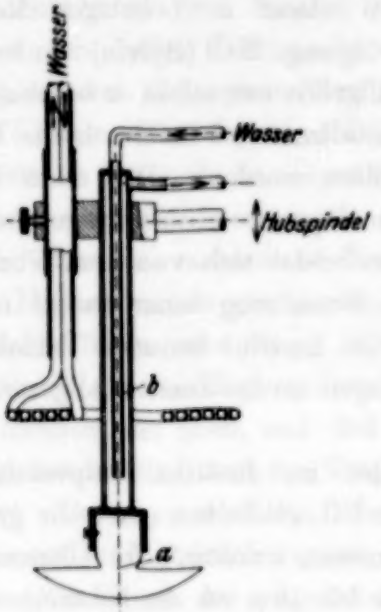


Fig. 1.
Kühlanordnung zur Herstellung von Schmelzflußkristallen.

trischen Ofens, die Länge nur durch die Abnahme der Kühlwirkung in vertikaler Richtung. Im allgemeinen liegt bei den Ausmaßen des jetzigen Ofens die Grenze bei 12 cm Länge und 12 bis 14 cm Durchmesser. Meine aus solchen Schmelzflußkristallen herausgeschnittenen Prismen haben die aus Tabelle 1 ersichtlichen Abmessungen.

Tabelle 1.

	Brechender Winkel	Seitenfläche cm^2
NaCl . .	59°31′25″ ± 60″	5,8 × 8,5
KCl . .	59 36 13 ± 60	6,0 × 9,0
KBr . .	60 1 35 ± 60	6,0 × 8,5
KJ . . .	49 13 0 ± 90	5,8 × 8,5

§ 3. Die Spektrometer. Die Spektrometer wurden in der Werkstatt des hiesigen Instituts neu gebaut. Sie sind in üblicher Weise mit einer Spiegelanordnung nach Wadsworth versehen. Die Hohlspiegel haben eine Brennweite von 30 cm und einen Durchmesser von 5 cm, also ein Öffnungsverhältnis von 1 : 6. Die Spiegel wurden durch Verdampfen von Gold im Hochvakuum[1]) mit einer Goldoberfläche versehen. Der Spiegel S_1 (Fig. 2) dient zur Verbesserung der Abbildung durch weitgehende Beseitigung des Astigmatismus[2]). Zur Drehung von Prismentisch und Wadsworthspiegel dient eine an einem Hebel von 179 mm Länge angreifende Schraubspindel mit 0,5 mm Steigung, deren Trommel in 100 Teile geteilt ist. Die Ablesegenauigkeit beträgt 5,7 sec. Zur Einstellung der Minimalablenkung konnte das Prisma gegen den Wadsworthspiegel mit Hilfe einer zweiten Schraubspindel verdreht werden. Der Prismentisch wird elektrisch geheizt.

§ 4. Die interferometrischen Wellenlängenmessungen. Das Interferometer bestand aus einer oberflächlich versilberten Glasplatte und einer halbdurchlässig versilberten Platte aus KBr[3]). Bei der Politur der KBr-Platte ließ sich eine schwache Durchwölbung nicht vermeiden. Daher war der Luftspalt im Interferometer nur in kleineren Bereichen genügend planparallel und deswegen wurde mit konvergentem Licht gearbeitet. Die Fig. 2 zeigt den Strahlengang für die Ultrarotmessung ausgezogen,

[1]) R. W. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 506, 1912, Nr. 9.

[2]) M. Czerny u. A. F. Turner, ZS. f. Phys. **61**, 792, 1930; M. Czerny u. V. Plettig, ebenda **63**, 590, 1930.

[3]) Auf Kaliumjodidplatten hält sich die Versilberung nicht. Es wird AgJ gebildet.

den für die Messung der Interferometerkonstante mit sichtbarem Licht hingegen punktiert. Vor und nach jeder Messung im Ultraroten wurde eine photographische Aufnahme der Interferenzstreifen im Sichtbaren gemacht. Als Platten dienten panchromatische Ilfordplatten. Die Wellenlängenmarken wurden mit einer Quecksilber-Cadmiumlampe ge-

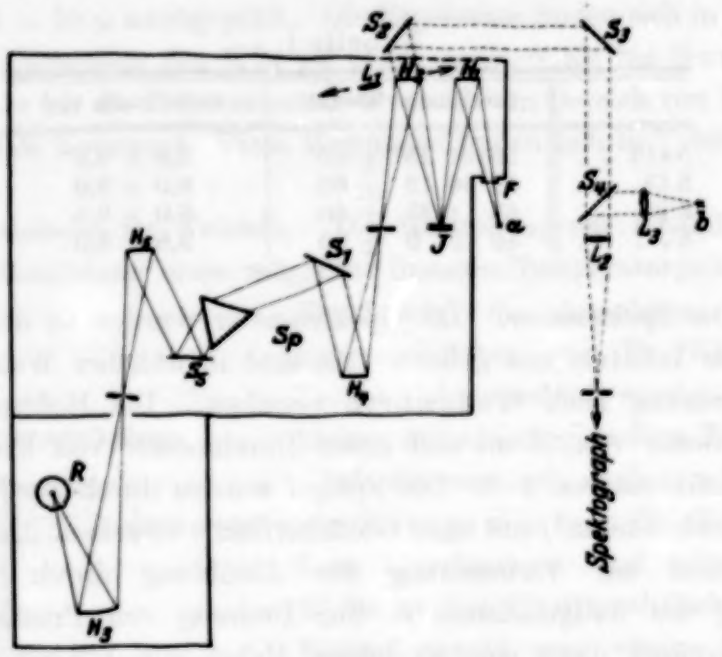


Fig. 2.

a Nernststift (1 Amp., 95 Volt). *b* Quecksilber-Cadmiumlampe. *Sp* Spektrometer. *R* Radiomikrometer ($2 \cdot 10^{-8}$ Watt/mm Ausschlag). *J* Interferometer. L_1, L_2 Achromate ($f = 25$ cm). L_3 $f = 13$ cm. $S_1 - S_5$ Planspiegel (S_4 ein- und ausklappbar). H_1, H_2 Hohlspiegel ($f = 15$ cm, 5 cm Durchmesser). H_4, H_5 Hohlspiegel ($f = 30$ cm, 5 cm Durchmesser). H_3 Hohlspiegel ($f = 25$ cm, 10 cm Durchmesser). *F* Fenster aus Zaponlackhäutchen. L_1 und H_2 konnten mittels Schiebeschlitten gegeneinander vertauscht werden. Der gesamte gestrichelte Strahlengang dient lediglich zur Bestimmung der Luftspaltdicke im Interferometer *J*.

druckt. Die Platten wurden teils mikroskopisch, teils mit einem Registrierphotometer[1]) ausgemessen. Die Interferometerkonstante konnte auf diese Weise auf 1 bis $1^1/_2\%$ genau ermittelt werden. Daraus ergibt sich für die Bestimmung der Wellenlänge ein Fehler von 0,1 bis 0,2 μ. Zur Verminderung der Wasserdampfabsorption wurde die ganze Apparatur in einen Sperrholzkasten eingebaut und die Luft in diesem mit P_2O_5 getrocknet. Im Winter ist die *künstliche* Trocknung entbehrlich.

§ 5. Die Temperaturkoeffizienten von KBr *und* KJ. Gyulai[2]) hat seine Dispersionsmessungen an KBr und KJ im sichtbaren und ultra-

[1]) Herrn Prof. Kienle bin ich für die Erlaubnis zur Benutzung des Zeissschen Registrierphotometers der hiesigen Sternwarte sehr zu Dank verpflichtet.

[2]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys., l. c.

violetten Gebiet bei Temperaturen von 48 bzw. 66° ausgeführt. Im Ultraroten arbeitet man zweckmäßigerweise bei tieferen Temperaturen, sonst wird man durch Konvektionsströme im Innern des Apparatkastens gestört. Ich habe meine Dispersionsmessungen bei 38° ausgeführt. Außerdem habe ich durch eine zweite Messung bei 90° den Temperaturkoeffizienten bestimmt, damit man mein Ergebnis von 38° auf verschiedene Temperaturen umrechnen kann. Ich fand dabei folgende Zahlenwerte:

λ	Prismenmaterial	$\frac{dn}{dt}$
546 mμ	KBr	— 0,000 036
	KJ	— 0,000 050

Mit diesen Temperaturkoeffizienten habe ich Gyulais Messungen bei 48 bzw. 66° auf 38° umgerechnet und innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen eine Übereinstimmung mit den von mir gemessenen Werten gefunden.

§ 6. Messung an **KJ.** Die Dispersion des KJ wurde bis 18 μ an die bekannte Dispersion des NaCl und KCl angeschlossen. Zu diesem Zweck wurde das Interferometer *J* (Fig. 2) durch ein zweites Ultrarotspektrometer[1]) mit NaCl- bzw. KCl-Prisma ersetzt. An Hand der Dispersionskurve von NaCl bzw. KCl stellt man sich eine bekannte Wellenlänge ein und mißt die Energieverteilung im Austrittsspalt des KJ-Spektrometers (als Funktion der Trommel- bzw. Winkelstellung). Als Meßinstrument diente ein Radiomikrometer[2]) mit KJ-Fenster. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Für die Wellenlängen $\lambda > 18\,\mu$ gab ich dem Interferometer einen bekannten Plattenabstand und maß durch Drehen der Spektrometertrommel die Lage der Interferenzstreifen im kontinuierlichen Spektrum. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Aus den Zahlen dieser Tabelle habe ich die Brechungsindizes graphisch gemittelt und in Tabelle 4 wiedergegeben. Eine Erweiterung der Dispersionsmessungen über 29 μ hinaus war infolge der Absorption der KBr-Interferometerplatte nicht möglich. Der gesamte Dispersionsverlauf vom Ultravioletten bis ans Reststrahlgebiet ist in Fig. 3 zusammengestellt. Der Dispersionsverlauf zwischen 120 und 300 μ wurde aus den Reflexionsmessungen von

[1]) Die beiden Ultrarotspektrometer waren spiegelbildlich symmetrisch zueinander. Dadurch erzielt man bei den Vergleichsmessungen zwischen NaCl bzw. KCl einerseits und KJ andererseits infolge der gegenläufigen Dispersion eine günstigere Energieverteilung im Austrittsspalt des zweiten Spektrographen.

[2]) Technische Einzelheiten, siehe E. Gundelach, l. c.

Tabelle 2. Brechungsindizes von KJ.

λ	n_{38^0} angeschlossen an NaCl	n_{38^0} angeschlossen an KCl	λ	n_{38^0} angeschlossen an NaCl	n_{38^0} angeschlossen an KCl
0,546 µ	1,6733		5,89 µ	1,6251	1,6253
0,577	1,6682		7,66	1,6232	1,6237
0,579	1,6678		8,84	1,6218	1,6219
0,623	1,6619		10,02	1,6201	1,6201
0,691	1,6552		11,79	1,6171	1,6172
1,18	1,6365	1,6366	12,97	1,6149	1,6151
1,77	1,6313	1,6313	14,14	1,6126	1,6127
2,36	1,6293	1,6297	15,91		1,6085
3,54	1,6274	1,6276	18,10		1,6030
4,13	1,6267	1,6270			

Tabelle 3. Messungen an KJ.

Interferometerkonstante	Ordnungszahl	λ	n_{38^0}	Interferometerkonstante	Ordnungszahl	λ	n_{38^0}
162,9 µ	12	13,57 µ	1,6138	168,5 µ	13	12,96 µ	1,6149
	11	14,82	1,6112		12	14,03	1,6127
	10	16,29	1,6076		11	15,32	1,6099
	9	18,10	1,6028		10	16,85	1,6061
	8	20,35	1,5959		9	18,72	1,6008
	7	23,25	1,5855		8	21,06	1,5933
	6	27,15	1,5683		7	24,07	1,5819
168,0	13	12,91	1,6149	231,9	11	21,07	1,5921
	12	14,00	1,6127		10	23,19	1,5846
	11	15,27	1,6098		9	25,78	1,5736
	10	16,80	1,6061		8	29,00	1,5576
	9	18,67	1,6008	250,1	12	20,83	1,5933
	8	21,00	1,5933		11	22,73	1,5864
	7	24,00	1,5821		10	25,01	1,5770
229,2	11	20,82	1,5928		9	27,78	1,5646
	10	22,92	1,5853				
	9	25,46	1,5743				
	8	28,65	1,5585				

Tabelle 4. Brechungsindizes von KJ.

λ	n_{38^0}	λ	n_{38^0}
14 µ	1,6128	22 µ	1,5895
15	1,6107	23	1,5858
16	1,6082	24	1,5819
17	1,6056	25	1,5775
18	1,6027	26	1,5729
19	1,5997	27	1,5681
20	1,5964	28	1,5629
21	1,5930	29	1,5571

H. Rubens[1]) berechnet. Eingezeichnet sind ferner die von Hilsch und Pohl[2]) gemessene ultraviolette und die von Barnes und Czerny[3]) gemessene ultrarote Absorptionsbande.

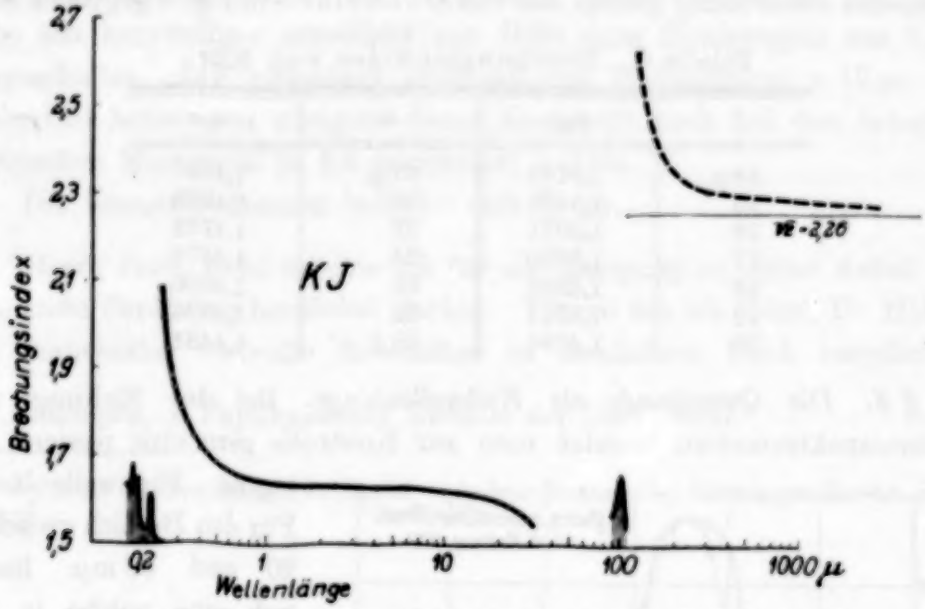


Fig. 3. Dispersionskurve von KJ mit eingezeichneten Absorptionsbanden.

Tabelle 5. Messungen an KBr.

Interferometerkonstante	Ordnungszahl	λ	n_{38^0}	Interferometerkonstante	Ordnungszahl	λ	n_{38^0}
151,0 μ	12	12,59 μ	1,5182	252,6 μ	14	18,02 μ	1,4982
	11	13,73	1,5149		13	19,42	1,4919
	10	15,10	1,5104		12	21,05	1,4836
	9	16,78	1,5043		11	22,97	1,4733
	8	18,88	1,4955		10	25,26	1,4576
	7	21,57	1,4824	373,0	18	20,72	1,4856
211,2	16	13,20	1,5161		17	21,94	1,4791
	15	14,08	1,5138		16	23,33	1,4715
	14	15,08	1,5105		15	24,86	1,4621
	13	16,24	1,5062		14	26,64	1,4489
	12	17,60	1,5009	208,8	16	13,05	1,5165
	11	19,20	1,4938		15	13,92	1,5139
	10	21,12	1,4844		14	14,92	1,5106
396,7	20	19,84	1,4902		13	16,08	1,5065
	19	20,88	1,4850		12	17,41	1,5013
	18	22,03	1,4787		11	19,00	1,4944
	17	23,37	1,4712		10	20,88	1,4854
	16	24,80	1,4623		9	23,23	1,4723
	15	26,45	1,4510				

[1]) H. Rubens, Berl. Ber. 1915, S. 4.
[2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 817, 1930.
[3]) B. Barnes, ebenda **75**, 723, 1932.

§ 7. Messungen an KBr. Die entsprechenden interferometrischen Messungen an KBr sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die daraus gemittelten Werte für die Brechungsindizes finden sich in Tabelle 6. Für die graphische Darstellung genügt das von Gundelach in Fig. 8 gegebene Bild.

Tabelle 6. Brechungsindizes von KBr.

λ	n_{38^0}	λ	n_{38^0}
14 μ	1,5141	21 μ	1,4847
15	1,5107	22	1,4793
16	1,5071	23	1,4733
17	1,5030	24	1,4672
18	1,4989	25	1,4606
19	1,4944	26	1,4536
20	1,4896	26,7	1,4481

§ 8. Die Quarzbande als Eichwellenlänge. Bei der Eichung von Prismenspektrometern benutzt man zur Kontrolle gern eine passend gelegene Eichwellenlänge. Für den Bereich zwischen 20 und 30 mμ findet sich eine solche in der schmalen Reflexionsbande von kristallinem Quarz, der senkrecht zur Achse geschnitten ist. Diese Bande ist in Fig. 4 mit *e* bezeichnet und hat ihr Maximum bei 25,15 μ. Zum Vergleich sind in der Figur punktiert ältere Messungen von Liebisch und Rubens[1]) eingezeichnet. Sie zeigen diese Bande nur in schwacher Andeutung; die von diesen Autoren benutzte Spaltbreite war zu groß. Bei der Suche nach einer passenden Eichwellenlänge habe ich das

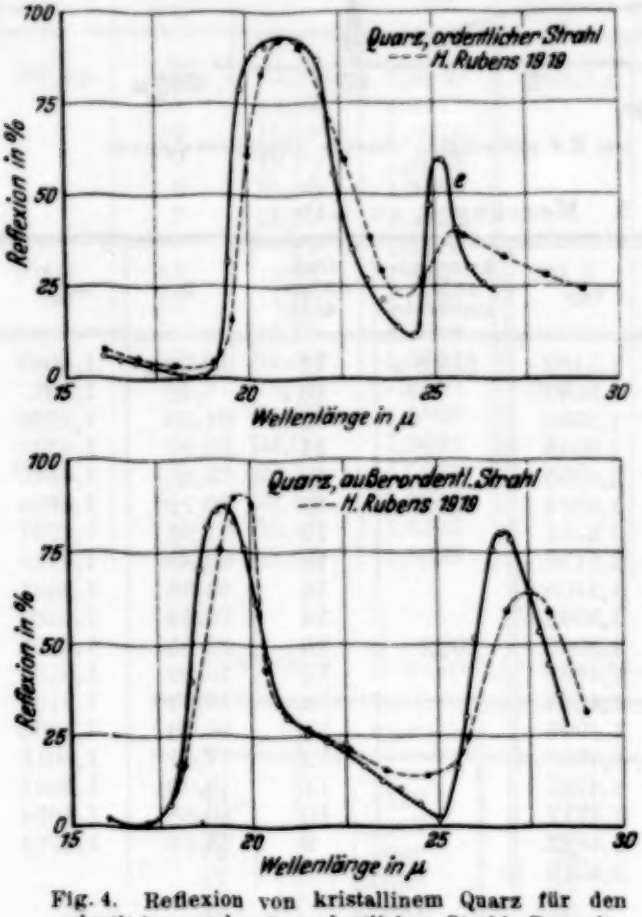


Fig. 4. Reflexion von kristallinem Quarz für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl. Das mit *e* bezeichnete Maximum eignet sich als Eichwellenlänge.

[1]) Th. Liebisch u. H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 198.

Reflexionsvermögen des Quarzes auch für den außerordentlichen Strahl untersucht. Die Ergebnisse finden sich gleichfalls in Fig. 4. Auch hier habe ich wieder die älteren Messungen von Liebisch und Rubens in einer punktierten Kurve beigefügt. Bei diesen Messungen an Quarz habe ich kurzwelliges Streulicht mit Hilfe eines Hohlspiegels aus LiF[1]) ausgeschaltet. LiF reflektiert praktisch nur Wellenlängen $> 12\,\mu$. Der Sicherheit halber war übrigens dieser Kunstgriff auch bei den interferometrischen Messungen in § 4 angewandt worden.

Die Zusammenfassung befindet sich in § 1.

Herrn Prof. Pohl möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre stete Förderung herzlichst danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. Hilsch für mancherlei wertvolle Ratschläge zu herzlichem Dank verpflichtet.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

[1]) Eine Reflexionskurve findet sich bei K. Korth, Göttinger Nachr. 1932, S. 576.

Über die Anregung der Röntgenlinien zweiter Art.

Von **D. Coster** und **W. J. Thijssen** in Groningen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1933.)

Es werden Versuche beschrieben, die Anregungsspannung der $K\alpha_{3,4}$-Linie beim Schwefel zu bestimmen. Es wurde nach der photographisch-photometrischen Methode gearbeitet; die Spannung wurde mit Hilfe der Duane-Huntschen Grenze bestimmt. Es ergibt sich eine Anregungsspannung von 2700 ± 25 Volt, was einer KL-Anregung entspricht.

Es handelt sich hier um die Röntgenlinien, die als Satelliten an der kurzwelligen Seite normaler Diagrammlinien auftreten und auch wohl als Röntgenfunkenlinien bezeichnet werden. Es wurde schon vor langer Zeit die Vermutung ausgesprochen[1]), daß diese Linien von Atomen ausgesandt werden, die in ihrem Anfangszustand zweifach ionisiert sind[2]). Von Wentzel, der versuchte, die Linien auch bis in Einzelheiten zu deuten, wurde zu gleicher Zeit die Hypothese aufgestellt, daß diese zweifache Ionisation sukzessive (d. h. in zwei verschiedenen Elementarprozessen) zustande kommen würde, während der eine von uns darauf hinwies[3]), daß man eher anzunehmen hat, daß die mehrfache Ionisation in *einem* Stoß mit einem schnellen Elektron zu erfolgen hat. Eine Abschätzung der Häufigkeit der doppelten Ionisation in einem Elementarakt relativ zu der Häufigkeit der Einfachionisation nach der Thomsonschen Ionisationstheorie[4]) lieferte eine vernünftige Intensität der zu erwartenden Linien, während leicht einzusehen ist, daß die Wentzelsche Auffassung eine viel zu geringe Intensität ergeben würde. Es wurde von dem einen von uns auch darauf hingewiesen, daß eine Bestimmung der kritischen Erregungsspannung der Röntgenlinien zweiter Art uns näheres über den Ursprung dieser Linien lehren würde: Da die doppelte Ionisation in einem Elementarakt zu erfolgen hat, sollte die kritische Spannung dieser Linien

---

[1]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **66**, 437, 1921; D. Coster, Phil. Mag. **43**, 1070, 1922; siehe S. 1104.

[2]) Theoretisch bleibt auch die Möglichkeit offen, daß die Atome in ihrem Anfangszustand *drei-* oder mehrfach ionisiert sind. Es entstehen dann Linien dritter usw. Art. Diese Linien sind natürlich von entsprechend geringerer Intensität. Mit Sicherheit ist bis jetzt keine höhere als die zweifache Ionisation im Spektrum angetroffen.

[3]) D. Coster, l. c.; Phil. Mag. **44**, 546, 1922.

[4]) S. Rosseland, Phil. Mag. **45**, 65, 1923; M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **43**, 707, 1927; Doktordissertation Groningen 1928.

höher sein als die der Linien erster Art, d. h. der normalen Diagrammliniën. Eine quantitative Untersuchung ergab zunächst[1]), daß die kritische Spannung der Linien zweiter Art in der Regel nicht sehr viel höher liegt als diejenige der Linien erster Art, obwohl in einigen Fällen ein deutlicher Unterschied zu konstatieren war. Daß der Unterschied relativ gering ist, hängt mit der Tatsache zusammen[2]), daß die doppelte Ionisierung der K-Schale (oder wie wir sagen können, eine KK-Ionisation) ein viel weniger wahrscheinliches Ereignis ist als eine KL-Ionisation und ebenso im L-Spektrum eine LL-Ionisation viel weniger wahrscheinlich als eine LM-Ionisation ist. Wir haben also anzunehmen, daß die übergroße Mehrzahl der Röntgenlinien zweiter Art mit einer doppelten Ionisierung in *verschiedenen* Schalen zusammenhängt.

Es ist nun leicht abzuschätzen, wie groß z. B. die KL-Ionisierungsarbeit ist. Dafür *denken* wir uns die Ionisation in zwei Elementarprozesse zerlegt: Es wird erst ein K-Elektron aus dem Atom entfernt, dafür brauchen wir die gewöhnliche aus den Röntgenspektren bekannte K-Ionisierungsarbeit. Sodann wird noch ein L-Elektron entfernt aus einem Atom, in dem schon ein K-Elektron fehlt. Wenn wir von Komplikationen absehen, welche mit der Multiplettstruktur von Atomen mit mehr als einem Leuchtelektron zusammenhängen, so ist die dafür benötigte Arbeit gleich der L-Ionisierungsarbeit des Atoms mit nächsthöherer Atomzahl. Druyvesteyn hat nun in seiner Doktordissertation versucht, klarzumachen, daß die $K\alpha_{3,4}$-Linie bei Vanadium (die Linien $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$ sind bei diesem Element nicht mehr zu trennen) eine höhere Erregungsspannung hat als das normale $K\alpha_1$-α_2-Dublett, und zwar, daß die Spannung einer KL-Erregung entspricht. Seine Angaben sind aber hauptsächlich qualitativer Art. Die K-Erregung bei Vanadium erfordert 5,45 kV, die KL-Erregung nach der obigen Abschätzung 6,03 kV. Bei $6{,}45 \pm 0{,}1$ kV findet Druyvesteyn den $K\alpha_{3,4}$-Satelliten nach sechsstündiger Exponierung noch sehr deutlich, bei $6{,}09 \pm 0{,}1$ kV hingegen war die Linie nach 10 Stunden visuell noch nicht zu sehen.

In Widerspruch mit Druyvesteyns Resultaten steht eine eingehende Untersuchung derselben Sachlage bei Kupfer von Dumond und Hoyt[3]). Sie benutzten das „double crystal spectrometer“[4]). Da in diesem prinzipiell

[1]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **27**, 30, 1924; M. Siegbahn u. A. Larsson, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 18, 1924.

[2]) Siehe M. J. Druyvesteyn, l. c.

[3]) J. W. M. Dumond u. A. Hoyt, Phys. Rev. **36**, 799, 1930.

[4]) B. Davis u. H. Purks, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 419, 1927; **14**, 172, 1928.

mit einer Ionisationskammer gearbeitet wird, ist die Intensität der $K\alpha_{3,4}$-relativ zu den $K\alpha_1$- und α_2-Linien leicht zu ermitteln. Sie maßen dies Intensitätsverhältnis als Funktion der Spannung und da sie keine Abhängigkeit von dieser beobachteten, schlossen sie, daß die Erregungsspannung der $K\alpha_{3,4}$ nur ganz wenig von derjenigen der $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ verschieden ist, jedenfalls viel weniger als 1000 Volt, wie es bei einer KL-Anregung sein sollte. Sie wollen daher die $K\alpha_{3,4}$-Linie in Übereinstimmung mit Richtmyer in ganz anderer Weise deuten. Nach Richtmyer sollte die $K\alpha_{3,4}$-Linie entstehen, wenn außer dem K-Elektron ein Elektron der äußeren Hülle vom Atom entfernt wird und sodann beide leeren Plätze zu gleicher Zeit unter Emission eines Lichtquants ausgefüllt werden. Da diese „double jump"-Hypothese vom theoretischen Standpunkt aus wohl sehr unbefriedigend ist, schien es uns erwünscht, dies Problem noch einmal experimentell zu studieren. Das Element Kupfer, das Dumond und Hoyt untersuchten, schien uns für diesen Zweck weniger geeignet, da hier die Intensität der $K\alpha_{3,4}$ nur äußerst gering ist. (Der Scheitelwert ist etwa 0,2% desjenigen der $K\alpha_1$-Linie.) Dumond und Hoyt besprechen eingehend die Schwierigkeiten, welche sie z. B. hatten, den kontinuierlichen Untergrund genügend zu unterdrücken. Die niedrigste Spannung, die sie bei ihren Versuchen benutzen konnten, war noch immer 750 Volt höher als die KL-Anregung, so daß ihre Schlußfolgerung schließlich auf einer ziemlich weitgehenden Extrapolation beruht.

Wir haben unsere Versuche mit Schwefel gemacht. Unsere Spannungsquelle war gleichgerichtete Wechselspannung, welche einem Hochspannungstransformator entnommen wurde und nach der Hull'schen Schaltung mit Hilfe von Kapazitäten und Selbstinduktionen abgeflacht wurde. Die maximale Energie, welche man diesem Apparat entnehmen kann, ist 17 kV bei 50 mA. Die Wechselstromkomponente ist bei einer Stromstärke von 5 bis 10 mA, wie sie immer benutzt wurde, von der Größenordnung von 1 Volt. Für die primäre Spannung des Transformators konnte die sehr variable Wechselspannung des städtischen Netzes nicht benutzt werden. Sie wurde von einer Wechselstromdynamo, die mit Erregungsdynamo und Drehstrommotor auf derselben Achse gekoppelt ist, geliefert. Der Drehstrommotor wurde vom städtischen Netz betrieben. Die Spannung der Wechselstromdynamo wurde durch einen Philips-Triodenregler[1]) innerhalb der Ablesungsgenauigkeit (0,2%) konstant gehalten. Die Spannungsmessung geschah in folgender Weise: Parallel zu der Röntgenröhre war

[1]) N. A. J. Voorhoeve u. F. H. de Jong, Elektrot. ZS. **53**, 530, 1932.

ein Metalldrahtwiderstand von etwa 2,5 Millionen Ohm mit einem Milliamperemeter in Serie geschaltet. Ein Skalenteil des Milliamperemeters entspricht 0,05 mA und also etwa 125 Volt. Die Zeigereinstellung wurde unter dem Mikroskop auf 0,1 Skalenteil genau abgelesen. Die Volteichung des Milliamperemeters geschah in sehr einfacher Weise mit Hilfe der Duane-Huntschen Grenze. Wie gut dies gelingt, zeigen die Photometerkurven der Fig. 1 und 2. Sie sind in etwa 3 Stunden bei 10 mA Stromstärke unter

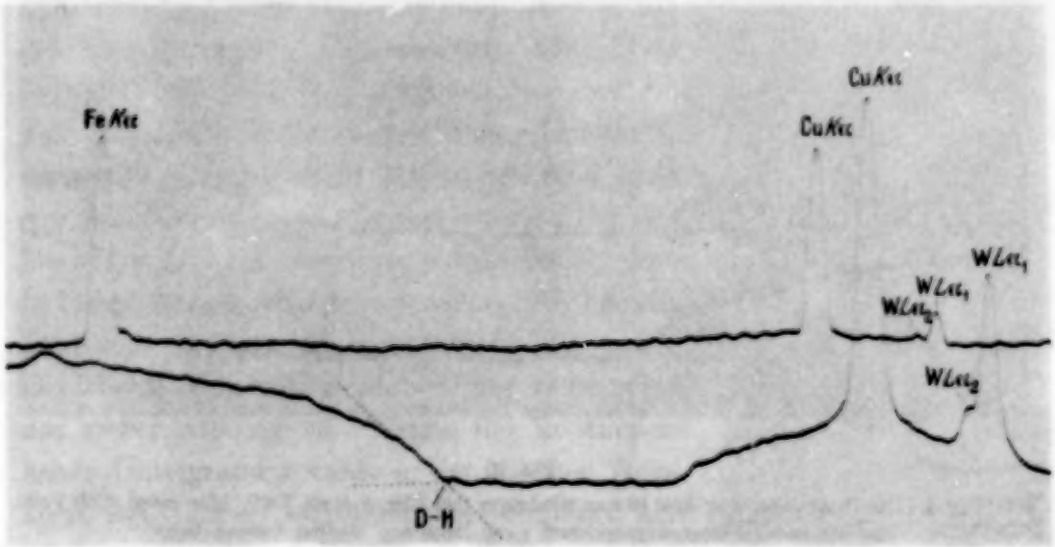


Fig. 1.

Duane-Huntsche Grenze (bei $D - H$ untere Kurve). Die $K\alpha$-Linien des Kupfers und das Wolfram-L-Dublett, welche in derselben Kurve auftreten, wurden hinterher während 15 Minuten bei höherer Spannung exponiert. Die obere Kurve (mit Fe- und Cu-$K\alpha$-Linien) ist von einer anderen Platte auf demselben Papier registriert; sie dient dazu, die Dispersion zu bestimmen.

Benutzung eines Gipskristalls aufgenommen. Der Radius des Spektrographen war 126,5 mm, die Spaltbreite 0,1 mm. In ähnlicher Weise wurden einige Platten bei niedriger Spannung aufgenommen. Wir bekamen so die Daten der Tabelle 1.

Tabelle 1. Volteichung des Milliamperemeters in der Hochspannungsanlage.

Platte Nr.	Wellenlänge Duane-Huntsche Grenze	Spannung (berechnet)	Ausschlag des Milliamperemeters
1	1773 X.-E.	6963 Volt	$56 \times 5 \cdot 10^{-5}$ Amp.
2	1848	6680	54
3	4125	2993	24
4	4302	2870	23

Die größte Ursache der Ungenauigkeit liegt wahrscheinlich beim benutzten Milliamperemeter, das ein gewöhnliches (kein Präzisions-) Instrument war. Doch gelingt es wohl, die Spannung im allgemeinen auf etwa 40 Volt genau zu bestimmen. Wo wir, wie bei den niedrigsten benutzten Spannungen

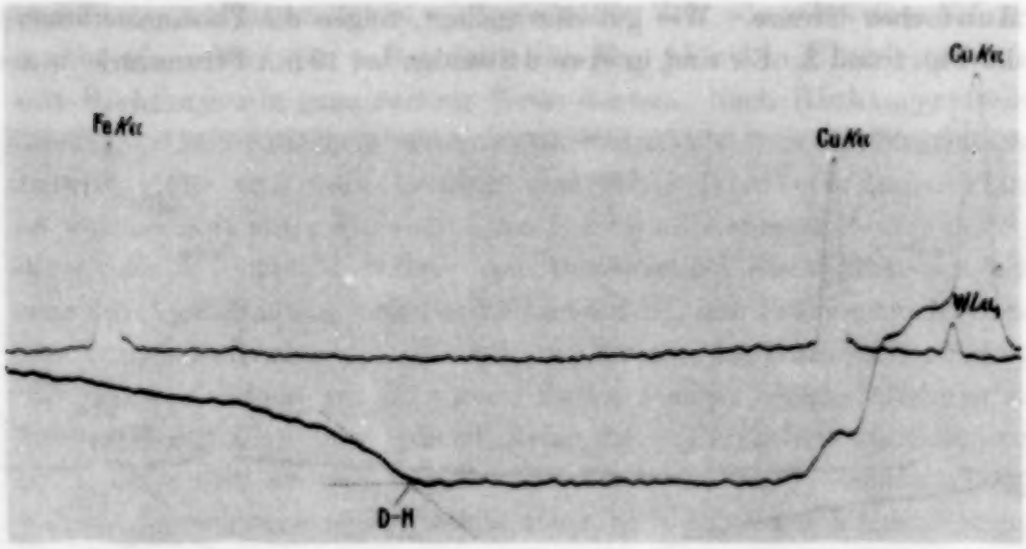


Fig. 2.
Wie Fig. 1. Die Spannung war hier etwas niedriger (bei Fig. 1 etwa 7000, hier etwa 6700 Volt). Die Grenze ist dementsprechend nach längeren Wellen verschoben.

ganz in der Nähe der in der Tabelle 1 bestimmten Spannungen arbeiteten, ist die Genauigkeit sicher größer. Der Fehler wurde hier kleiner als 25 Volt geschätzt.

Es wurde nun bei verschiedenen Spannungen zwischen 10000 und 2700 Volt Aufnahmen der $K\alpha_{1,2}$- und $K\alpha_{3,4}$-Linien des Schwefels gemacht. Es wurde dazu FeS in Pulverform in die Antikathode eingerieben. Die Expositionszeit variierte von 0,5 bis 16 Stunden, die Stromstärke von 7 bis 30 mA. Sämtliche Platten wurden während etwa 4 Minuten bei 18° C entwickelt. Es wurde nach der photographisch-photometrischen Methode gearbeitet. Durch eine rotierende Scheibe wurde ein Teil der Linien nur während 5% der Zeit exponiert und es wurde die ungeschwächte $K\alpha_{3,4}$-Linie mit der auf 5% geschwächten $K\alpha_{1,2}$-Linie (mit Gips in erster Ordnung wird das $K\alpha_1$-α_2-Dublett nicht aufgelöst) verglichen. Fig. 3 gibt ein Beispiel der erhaltenen Photometerkurven. Da im Vakuum gearbeitet werden mußte (es wurde ein Siegbahnscher Vakuumspektrograph des alten Typus benutzt), gab es zunächst eine Schwierigkeit, den rotierenden Abschwächer unterzubringen. Diese Schwierigkeit wurde in folgender

Weise gelöst: Es wurde ein wenig exzentrisch unter einem Winkel von ungefähr 10^0 mit der Vertikalen im Deckel ein drehbarer Konus angebracht; auf diesem war auf geeigneter Höhe eine kreisrunde Kupferplatte von 8,5 cm Radius zentriert. Diese Platte bildet also einen Winkel von 10^0 mit der Horizontalebene. An dem Rand dieser Platte war senkrecht eine Zylindermantelfläche von Kupfer angebracht. Wegen der schrägen Stellung der Konusachse konnte man diese Zylinderfläche vor der photographischen Platte drehen, ohne die Spalte des Spektrographen abzuschirmen. In dieser Zylinderfläche war 5% ausgefeilt, so daß ein Teil der Linie durch diese Öffnung hindurch, wenn der Konus gedreht wurde, während einer entsprechenden Zeit exponiert wurde. Bei der Verwertung der Aufnahmen wurde für die hier in Frage kommenden Schwärzungen ein lineares Schwärzungsgesetz angenommen. Wir haben uns durch Kontrollaufnahmen überzeugt, daß das sicher zulässig ist. Wegen des kontinuierlichen Untergrundes wurde in der üblichen Weise korrigiert. Es sei schließlich noch bemerkt, daß wir bequemlichkeitshalber immer die *Scheitelhöhen* der Linien miteinander verglichen haben. Die Scheitelhöhe einer Linie gibt ein Maß für die integrierte Intensität über die ganze natürliche Linienbreite nur, wenn die Spaltbreite des Spektrographen größer ist als die Summe von natürlicher Linienbreite und Breite des beim Photometrieren auf dem Spalt der Thermosäule abgebildeten Lichtflecks. Da sowohl die $\alpha_{1,2}$- als besonders die $\alpha_{3,4}$-Linie eine sehr große natürliche Linienbreite haben (siehe Fig. 3), war dies hier sicher nicht der Fall. Ein Vergleich der *Scheitelhöhen* der Photometerkurven bei verschiedenen Spannungen führt aber doch zu demselben Ergebnis, wenn die Komponenten der $K\alpha_{3,4}$-Linie nahezu die gleiche Erregungsspannung haben. Aus unseren Versuchen haben wir den Eindruck bekommen, daß dies tatsächlich der Fall ist (siehe weiter unten).

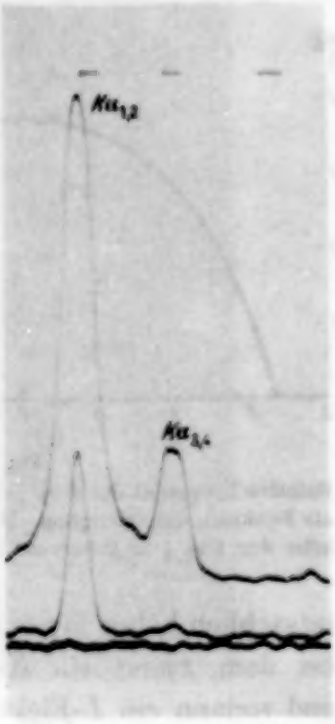


Fig. 3.
Photometerkurven der $K\alpha_{1,2}$- und $K\alpha_{3,4}$-Linie. Die Kurven sind von oben nach unten: 1. gestrichelte Linie: Nullausschlag des Galvanometers, 2. ungeschwächte $K\alpha_{1,2}$- und $K\alpha_{3,4}$-Linien, 3. auf fünf Prozent geschwächt, 4. unbelichteter Teil der Platte.

Die Fig. 4 gibt die erhaltenen Resultate graphisch wieder. Die eingetragenen Punkte sind durch Mittelung aus zwei bis fünf experimentellen

Werten entstanden. Im ganzen wurde für die Festlegung der 19 Punkte 78 verschiedene Aufnahmen gemacht. Besonders in der Nähe der Krümmung sind die Punkte in dieser Weise mit großer Genauigkeit bestimmt. Aus der Fig. 4 können wir nun erstens den Schluß ziehen, daß die Anregungsfunktion der $K\alpha_{3,4}$ eine prinzipiell andere ist als die der $K\alpha_{1,2}$ und zweitens, daß die Erregungsspannung der $K\alpha_{3,4}$ sich zu 2700 ± 25 Volt ergibt. Aus den besten in der Literatur bekannten Werten der Absorptionskanten und der K-Linien[1]) ergibt sich für die K-Erregung des Schwefels 2465 Volt und für die L-Erregung des Chlors 200 Volt. Für die KL-Erregung des Schwefels würden wir in der oben beschriebenen Weise also 2665 Volt erwarten. Es ist aber leicht einzusehen, daß diese tatsächlich höher liegen muß. Wenn wir uns nämlich den Prozeß denken, bei dem zuerst ein K-Elektron aus dem Schwefelatom entfernt wird und sodann ein L-Elektron, so ist für den letzten Teil dieses Prozesses nicht die L-Ionisierungsarbeit des *normalen* Chloratoms, sondern diejenige des Chloratoms, bei dem in seiner äußeren Hülle ein Elektron fehlt, d. h. die L-Ionisierungsarbeit des Chlor*ions*, erforderlich. Diese liegt um die Größenordnung 10 Volt höher. Als besten theoretischen Wert erhalten wir somit 2675 Volt. Dieser Wert trägt, wie oben betont, der höheren Multiplizität, welche wir bei dem Spektrum zweiter Art wegen des Fehlens *zweier* Elektronen im Atominnern haben, keine Rechnung. Er liegt genügend genau bei dem gemessenen Wert, daß wir schließen können, daß die Erregungsspannung der $K\alpha_{3,4}$ beim Schwefel einer KL-Erregung entspricht. Eine kleine Unsicherheit bleibt noch deswegen bestehen, daß wir die Scheitelwerte der photometrierten Linien, die jede für sich aus mehr als einer Komponente bestehen, verglichen haben. Wir haben deshalb die Linien noch einmal ganz in der Nähe der kritischen Spannung aufgenommen.

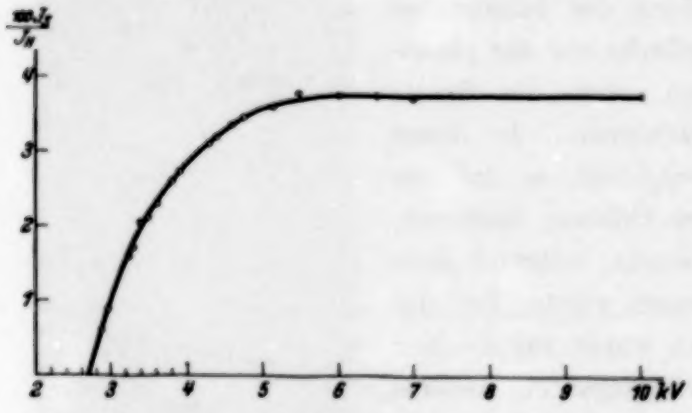


Fig. 4.
Relative Intensität der $K\alpha_{3,4}$- bezogen auf die $K\alpha_{1,2}$-Linie als Funktion der Spannung. Die Ordinate gibt die Scheitelhöhe der $K\alpha_{3,4}$ in Prozenten der Scheitelhöhe der $K\alpha_{1,2}$.

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 2. Auflage. Berlin 1931.

Das Resultat geben die Fig. 5 und 6. Bei 2780 Volt $\pm$ 25 Volt ist die $K\alpha_{3,4}$ sehr viel schwächer geworden (vgl. z. B. die Fig. 3, welche bei 4700 Volt aufgenommen wurde), aber noch deutlich zu sehen. Bei 2740 $\pm$ 25 Volt hingegen (Fig. 6) ist die $K\alpha_{3,4}$-Linie noch gerade an einer kleinen Unebenheit

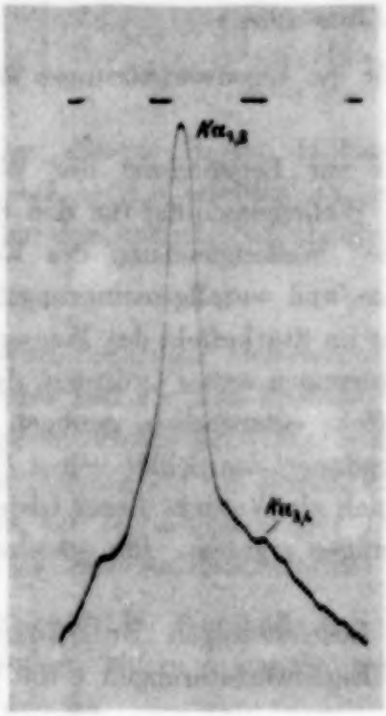


Fig. 5.
$K\alpha_{1,2}$- und $K\alpha_{3,4}$-Linien des Schwefels bei 2785 Volt $\pm$ 25 Volt aufgenommen. Aufnahmezeit 12 Stunden.

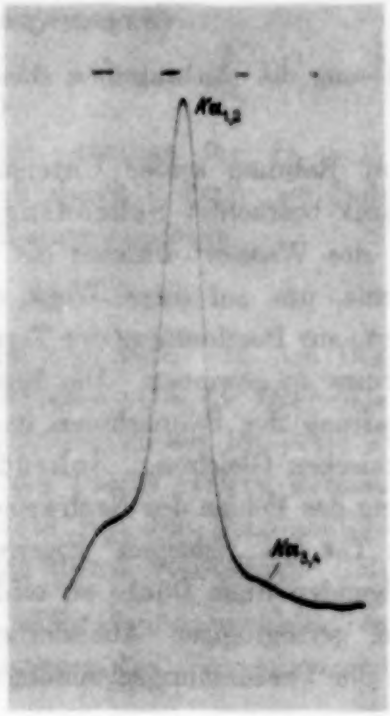


Fig. 6.
$K\alpha_{1,2}$- und $K\alpha_{3,4}$-Linien des Schwefels bei 2744 Volt $\pm$ 25 Volt aufgenommen. Aufnahmezeit 16 Stunden.

der Photometerkurve zu spüren. Auch aus diesen Figuren kann man also schließen, daß die Erregungsspannung der $K\alpha_{3,4}$-Linie in der Nähe von 2700 Volt liegen muß und also einer KL-Erregung entspricht.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Zur Behandlung des Starkeffektes nach den Methoden der Störungstheorie.

Von **Werner v. Koppenfels** in Hannover.

(Eingegangen am 24. Juni 1938.)

Auflösung der algebraischen Gleichung für die Eigenwertstörungen erster Ordnung.

Im Rahmen seiner Untersuchungen zur Begründung der Wellenmechanik betrachtet Schrödinger[1]) die Wellengleichung für den Starkeffekt des Wasserstoffatoms als „gestörte" Wellengleichung des Keplerproblems, um auf diese Weise eine neue und verallgemeinerungsfähige Methode zur Bestimmung der Termniveaus im Starkeffekt des Wasserstoffspektrums zu gewinnen. Die Eigenwertstörungen erster Ordnung, die der Aufspaltung der Balmerlinien im Starkeffekt entsprechen, genügen einer algebraischen Gleichung. Schrödinger bedauert am Schluß seiner Untersuchung das Fehlen des Nachweises, daß sich als Wurzeln dieser Gleichung in der Tat die „richtigen" Eigenwertstörungen ergeben. Ich erlaube mir, im folgenden diese Lücke zu schließen.

In geringfügiger Abänderung der Bezeichnungen Schrödingers werde der Bestimmungsgleichung für die Eigenwertstörungen ε die Form

$$D = \begin{vmatrix} \varepsilon & \sqrt{a_1} & & & & & \\ \sqrt{a_1} & \varepsilon & \sqrt{a_2} & & & & \\ & \sqrt{a_2} & \varepsilon & \cdot & & & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ & & & \cdot & \cdot & & \\ & & & & \cdot & & \\ & & & & \cdot & \varepsilon & \sqrt{a_{l-m-1}} \\ & & & & & \sqrt{a_{l-m-1}} & \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (1)$$

$$\left(a_{n-m} = \frac{(l^2-n^2)\,(n^2-m^2)}{4\,n^2-1}, \qquad (n = m+1,\, m+2,\, \ldots\, l-1)\right)$$

gegeben, wobei l die Hauptquantenzahl bedeutet und n, m ganze Zahlen $< l$ sind.

Die folgenden Überlegungen zu entlasten, seien drei Hilfssätze vorausgeschickt, die allgemein für Determinanten der betrachteten Art gelten.

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437—490, 1926; s. insbesondere § 5, S. 478.

Hilfssatz I.

$$D_n = \begin{vmatrix} \lambda_1, b_1 & & & & \\ a_1, \lambda_2, b_2 & & & & \\ a_2 \cdot \cdot & & & & \\ \cdot \cdot \cdot & & & & \\ \cdot \cdot \cdot & & & & \\ & & \cdot\, \lambda_{n-1}, b_{n-1} & \\ & & a_{n-1}, \lambda_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda_1, & 1 & & & & \\ a_1 b_1, & \lambda_2 & 1 & & & \\ & a_2 b_2 & \cdot \cdot & & & \\ & & \cdot \cdot \cdot & & & \\ & & \cdot \cdot \cdot & & & \\ & & & \cdot\, \lambda_{n-1}, & 1 \\ & & & a_{n-1} b_{n-1}, & \lambda_n \end{vmatrix}.$$

Der *Beweis* dieses Hilfssatzes, der offenbar für $D_1 = \lambda_1$ und $D_2 = \lambda_2 \lambda_1 - a_1 b_1$ richtig ist, ergibt sich durch vollständige Induktion vermöge der unmittelbar abzulesenden Rekursionsformel:

$$D_n = \lambda_n D_{n-1} - a_{n-1} b_{n-1} D_{n-2}.$$

Der Wert derartiger Determinanten hängt also außer von den Diagonalelementen nur von den Produkten der Elemente jedes zur Diagonale symmetrischen Paares ab. Die einzelnen Faktoren dieser Produkte können jeweils beliebig auf die beiden Elemente des Paares verteilt werden. Bezüglich der Abhängigkeit der Determinante von den Diagonalelementen folgt aus der Rekursionsformel wiederum durch vollständige Induktion

Hilfssatz II. Wenn alle λ_i $(i = 1, \ldots n)$ ihr Zeichen wechseln, bleibt D_n ungeändert, sofern n gerade, wechselt dagegen das Vorzeichen, sofern n ungerade ist.

Hilfssatz III.

$$\Delta_{2n+1} = \begin{vmatrix} \lambda_1, & 1 & & & & & & & & \\ a_1, & \lambda_2, & 1 & & & & & & & \\ & a_2 & \cdot \cdot & & & & & & & \\ & & \cdot \cdot \cdot & & & & & & & \\ & & \cdot \cdot \cdot & & & & & & & \\ & & & \cdot\, \lambda_{n-1}, & 1 & & & & & \\ & & & & a_{n-1}, & \lambda_n, & 1 & & & \\ & & & & & a_n, & 0, & a_n & & \\ & & & & & & 1, & -\lambda_n, & a_{n-1} & \\ & & & & & & & 1, & -\lambda_{n-1} & \cdot \\ & & & & & & & & & \cdot\, a_2 \\ & & & & & & & & 1, & -\lambda_2, \quad a_1 \\ & & & & & & & & & 1, \quad -\lambda_1 \end{vmatrix} = 0.$$

Beweis. Nach den Elementen der $(n+1)$-ten Spalte entwickelt, erscheint Δ_{2n+1} als Summe zweier Determinanten, die sich nur durch die

Vorzeichen der $\lambda_1 \ldots \lambda_n$ unterscheiden und die offensichtlich zerfallen. Es ist

$$\begin{aligned} \Delta_{2n+1} = &- a_n [D_{n-1}(\lambda_1 \cdots \lambda_{n-1}) D_n(-\lambda_1 \cdots -\lambda_n) \\ &+ D_{n-1}(-\lambda_1 \cdots -\lambda_{n-1}) D_n(\lambda_1 \cdots \lambda_n)], \end{aligned}$$

und aus dieser Darstellung folgt unmittelbar die Behauptung, da das Produkt $D_{n-1} D_n$ bezüglich der Gesamtheit aller λ_i eine ungerade Funktion darstellt.

Bei der Untersuchung der Determinante (1) nehmen wir an, $l-m$ sei eine ungerade Zahl — die Überlegungen verlaufen im anderen Falle völlig gleichartig — und setzen

$$\begin{aligned} l - m &= 2N + 1, \\ l + m &= 2\mu + 1. \end{aligned}$$

Die Abhängigkeit der zu lösenden Gleichung des Grades $2N+1$ vom Parameter μ werde durch die Schreibweise

$$\left.\begin{aligned} &D_{2N+1}(\varepsilon, 2\mu+1) = 0, \\ &a_\nu(2\mu+1) = \frac{\nu(2N-\nu+1)(2\mu+\nu+1)(2\mu-2N+\nu)}{4(\mu-N+\nu)^2-1} \\ &(\nu = n-m = 1 \ldots 2N) \end{aligned}\right\} \quad (1')$$

zum Ausdruck gebracht. Die Auflösung erfolgt in zwei Schritten.

1. Wir zeigen zunächst, daß der Wert der Determinante vom Parameter μ völlig unabhängig ist. Zu diesem Zweck ersetzen wir die ungerade ganze Zahl $(2\mu+1)$ durch eine frei veränderliche Größe ξ und untersuchen die Abhängigkeit der Determinante von ξ. Aus der Definition

$$a_\nu(\xi) = -\frac{\nu[2N+1-\nu](\xi+\nu)[2N+1-(\xi+\nu)]}{(\xi-2N+2\nu-2)(\xi-2N+2\nu)}$$

folgt unmittelbar

$$a_{2N+1-\nu}(\xi) = a_\nu(-\xi),$$

womit $D_{2N+1}(\varepsilon, \xi)$ als gerade Funktion von ξ erkannt ist.

Wird jetzt aus der ν-ten Zeile sowie aus der ν-ten Spalte der Faktor $(\xi - 2N + 2 - 2)^{-1/2}$ herausgezogen, so ergibt sich

$$D_{2N+1}(\varepsilon, \xi) = \frac{\Delta_{2N+1}(\varepsilon, \xi)}{\prod_{\nu=0}^{2N}(\xi-2N+2\nu)} = \frac{\Delta_{2N+1}(\varepsilon, \xi)}{\xi \prod_{\nu=0}^{N-1}[\xi^2-4(N-\nu)^2]}, \quad (2)$$

wobei

$$\Delta_{2N+1}(\varepsilon,\xi)=\begin{vmatrix} (\xi-2N)\varepsilon, & \sqrt{1\cdot 2N(\xi+1)(\xi-2N)} & & \\ \sqrt{1\cdot 2N(\xi+1)(\xi-2N)}, & (\xi-2N+2)\varepsilon, & \sqrt{2(2N-1)(\xi+2)(\xi-2N+1)} & \\ & \sqrt{2(2N-1)(\xi+2)(\xi-2N+1)}, & (\xi-2N+4)\varepsilon & \cdot\ \cdot \\ & & & \cdot\ \cdot\ \cdot \\ & & & \cdot\ \cdot\ \cdot \\ & & & \cdot \\ & & (\xi+2N-2)\varepsilon, & \sqrt{2N\cdot 1(\xi-1)(\xi+2N)} \\ & & \sqrt{2N\cdot 1(\xi-1)(\xi+2N)}, & (\xi+2N)\varepsilon \end{vmatrix} \tag{2a}$$

nach Hilfssatz I eine ganze rationale Funktion von ξ des Grades $2N+1$ darstellt. Da $D_{2N+1}(\varepsilon,\xi)$ als gerade Funktion von ξ erkannt wurde, so muß offenbar $\Delta_{2N+1}(\varepsilon,\xi)$ den Faktor ξ enthalten. Darüber hinaus gilt, daß $\Delta_{2N+1}(\varepsilon,\xi)$ durch alle Faktoren des Nennerproduktes teilbar ist. Dies einzusehen, setzen wir

$$\bar{a}_\nu(\xi)=-\nu[2N+1-\nu](\xi+\nu)[(2N+1)-(\xi+\nu)] \quad (\nu=1\ldots 2N), \qquad \lambda_\nu(\xi)=(\xi-2N+2\nu-2)\varepsilon.$$

Es folgen dann für

$$\xi=2N-2\nu$$

die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{\nu+1}&=0, & \lambda_{\nu-k}&=-\lambda_{\nu+k+2},\\ \bar{a}_{\nu-k}&=\bar{a}_{\nu+k+1}, & \bar{a}_{2\nu+1}&=0. \end{aligned}\right\}$$

Also läßt sich der aus den $(2\nu+1)$ ersten Zeilen und Spalten bestehende Hauptminor als Faktor abspalten, und dieser verschwindet nach Hilfssatz III. Damit ist der Nachweis erbracht, daß $\Delta_{2N+1}(\varepsilon, \xi)$ als Polynom in ξ aufgefaßt die gleichen Nullstellen wie der Nenner von (2) besitzt. Also ist $\Delta_{2N+1}(\varepsilon, \xi)$ durch das Nennerpolynom teilbar, und $D_{2N+1}(\varepsilon, \xi)$ erweist sich bezüglich ξ als eine Konstante, die natürlich von ε abhängt.

2. Die soeben gewonnene Erkenntnis, daß wir der Veränderlichen ξ jeden beliebigen Wert erteilen können, ohne den Wert von $D_{2N+1}(\varepsilon, \xi)$ zu ändern, setzt uns instand, die Nullstellen des Polynoms $D_{2N+1}(\varepsilon, \xi)$ bezüglich ε in überraschend einfacher Weise zu bestimmen, während zur Erreichung dieses Zieles unter Festhaltung eines bestimmten Wertes der Hilfsvariablen ξ langwierige und mühsame Rechnungen erforderlich wären.

Gestützt auf den Hilfssatz I schreiben wir $\Delta_{2N+1}(\varepsilon, \xi)$ unter Preisgabe der Symmetrie in der Form:

$$\Delta_{2N+1}(\varepsilon,\xi) = \begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} & & (2\nu) & (2\nu+1) & (2N) & (2N+1) \end{array} \\ \left|\begin{array}{cccccc} [\xi-2N]\varepsilon & (\xi+1)[\xi-2N] & & & & \\ 1\cdot 2N & [\xi-2N+2]\varepsilon & & & & \\ & 2(2N-1) & (\xi+2\nu-1)[\xi-(2N-2\nu+2)] & & & \\ & & [\xi-(2N-4\nu+2)]\varepsilon & (\xi+2\nu)[\xi-(2N-2\nu+1)] & & \\ & & 2\nu(2N-2\nu+1) & [\xi-(2N-4\nu)]\varepsilon & \cdot & \\ & & & (2\nu+1)(2N-2\nu) & \cdot & (\xi+2N-1)(\xi-2) \\ & & & & \cdot & [\xi+2N-2]\varepsilon \quad (\xi+2N)(\xi-1) \\ & & & & & 2N\cdot 1 \quad [\xi+2N]\varepsilon \end{array}\right| \end{array}$$

Werden jetzt zur $(2N)$-ten Zeile die zweite, vierte, ... $(2N-2)$-te und zur $(2N+1)$-ten Zeile die erste, dritte, ... $(2N-1)$-te addiert, so folgt:

$$\Delta_{2N+1}(\varepsilon,\xi)=\begin{vmatrix}
[\xi-1-(2N-1)]\varepsilon & [\xi-1+2][\xi-1-(2N-1)] & & & & \\
1\cdot 2N & [\xi-1-(2N-3)]\varepsilon & & & & \\
 & 2(2N-1)\cdot & [\xi-1+2\nu][\xi-1-(2N-2\nu+1)] & & & \\
 & & [\xi-1-(2N-4\nu+1)]\varepsilon & [\xi-1+2\nu+1][\xi-1-(2N-2\nu)] & & \\
 & & 2\nu(2N-2\nu+1) & [\xi-1-(2N-4\nu-1)]\varepsilon & & \\
 & & & (2\nu+1)(2N-2\nu)\cdot & [\xi-1+2N][\xi-1-1] & \\
2N & [\xi-1-(2N-3)]\varepsilon & \dots\ [\xi-1-(2N-4\nu+1)]\varepsilon & [\xi-1-(2N-4\nu-1)](\xi-1)\dots & [\xi-1+(2N-1)]\varepsilon & [\xi+2N](\xi-1) \\
[\xi-1-(2N-1)]\varepsilon & [\xi-1-(2N-3)](\xi-1)\dots & [\xi-1-(2N-4\nu+1)](\xi-1) & [\xi-1-(2N-4\nu-1)]\varepsilon\dots & [\xi-1+(2N-1)](\xi-1) & [\xi+2N]\varepsilon
\end{vmatrix}$$

Nützen wir nun die Möglichkeit, über die Größe ξ frei zu verfügen, ohne den Wert von $D_{2N+1}(\varepsilon,\xi)$ zu ändern, dahin aus, daß wir sie abwechselnd allen ungeraden Zahlen $1, 3, \dots 2N-1$ gleichsetzen — womit wir aber wegen $2\mu+1=2N+1+2m$ nicht zur ursprünglichen Bedeutung von ξ zurückkehren — so sind wir in der Lage, alle $(2N-1)$ Nullstellen der Determinante bezüglich ε der Reihe nach unmittelbar abzulesen. Für

$$\xi=2N-2\nu+1 \quad (\nu<N)$$

spaltet sich, wie man sieht, eine $(2N-2\nu+1)$-reihige Determinante als Faktor ab. Diese denken wir nach dem Laplaceschen Satze entwickelt nach den zweireihigen Determinanten, die sich aus den beiden letzten Zeilen bilden lassen, und erkennen, daß sich der gemeinsame Faktor

$$\begin{vmatrix}\varepsilon & \xi-1\\ \xi-1 & \varepsilon\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}\varepsilon & 2N-2\nu\\ 2N-2\nu & \varepsilon\end{vmatrix}=\varepsilon^2-4(N-\nu)^2$$

heraushebt. Diese Überlegung gilt für $\nu = 0, 1, 2, \ldots N-1$. Für $\nu = N$, d. h. $\xi = 1$, tritt offenbar der Faktor ε heraus. Da die Determinante bezüglich ε den Grad $2N+1$ und der Koeffizient von ε^{2N+1} nach (1) den Wert 1 besitzt, so haben wir auf Grund dieser Überlegung für $\Delta_{2N+1}(\varepsilon, \xi)$ die symmetrische Darstellung

$$\Delta_{2N+1}(\varepsilon, \xi) = \varepsilon \xi \prod_{\nu=0}^{N-1} [\varepsilon^2 - 4(N-\nu)^2][\xi^2 - 4(N-\nu)^2] \qquad (3)$$

gewonnen, die die Nullstellen von $\Delta_{2N+1}(\varepsilon, \xi)$ bezüglich beider Variablen, also nach (2) die gesuchten Nullstellen von $D_{2N+1}(\varepsilon, \xi) = D_{2N+1}(\varepsilon)$ in Evidenz setzt[1]).

Aus diesen Wurzeln ε, die in dem betrachteten Fall ($l-m$ ungerade) aus allen geraden Zahlen von 0 bis $\pm(l-m-1)$, andernfalls aus allen ungeraden Zahlen von ± 1 bis $\pm(l-m-1)$ bestehen, wird die Störung ε_l der Hauptquantenzahl durch Multiplikation mit dem Faktor $-\frac{3Fl^4h^4}{32\pi^4 m_0^2 e^6}$ gewonnen, und damit ergeben sich die erwarteten Werte der Termniveaus

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2 (l+\varepsilon_l)^2} = (E)_{\varepsilon_l=0} + \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}l}\right)_{\varepsilon_l=0} \cdot \varepsilon_l$$
$$= -\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2 l^2} - \frac{3h^2 Fl}{8\pi^2 m_0 e}\varepsilon. \qquad (4)$$

[1]) Die überraschende Symmetrie der Darstellung (3) gibt Veranlassung, noch eine andere Deutung ins Auge zu fassen. Es genüge der Hinweis, daß das gewonnene Resultat Aufschluß geben kann über die Existenz polynomischer Lösungen der Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} + \left(\frac{\xi+1}{x} + \frac{M+\varepsilon}{x-1} - \frac{M-\varepsilon}{x+1}\right)\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} + \frac{Ax+B}{x(x^2-1)}y = 0$$

(M positive ganze Zahl), die rational von dem Parameter ξ bzw. ε abhängen.

(Aus dem Elektr.-Phys. Laboratorium des Elektrot. Inst. der Techn. Hochschule Munchen.)

Zur Deutung des Funkenentladungsmechanismus.

Von **Alexander Nikuradse** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1933.)

Bei Serienschaltung von zwei Isolierschichten, Gas und Flüssigkeit, wird die Funkenentladungsspannung bei kurzzeitiger Spannungseinwirkungsdauer ($\tau = 10^{-8}$ bis 10^{-7} sec) bei verschiedenen Elektrodenanordnungen als Funktion der Schichtdicken studiert, um zur Deutung des Funkenentladungsmechanismus beizutragen.

Einleitung. Die Forschungen über die Natur der Elektrizitätsleitung bei hohen Feldern in dielektrischen Flüssigkeiten zeigen, daß die elektrische Funkenentladung in homogenen Flüssigkeiten durch einen Ionisierungsvorgang eingeleitet werden kann. Ist aber die Flüssigkeit nicht homogen, so können die Nebeneinflüsse wirksam sein, die auch von der inhomogenen Beschaffenheit oder Verunreinigung der Elektrodenoberflächen herrühren können.

Die vorwiegende Zahl der bis jetzt gebildeten Durchschlagstheorien deutet den Durchschlag als durch Wärmewirkung bzw. durch mechanische Streckung einer Gasblase von der einen bis zur anderen Elektrode eingeleitet. Sie erklären die Entstehung eines Gaskanals zwischen den Elektroden, in dem der Gasdurchschlag stattfindet. Es soll gezeigt werden, daß es nicht notwendig ist, die Nebeneinflüsse in der Wärmewirkung bzw. mechanischen Streckung einer Gasblase zwischen den Elektroden zu erblicken. Um diese letzteren Ursachen auszuschalten, wurde Gleichspannung, die eine Zeit etwa von 10^{-8} bis 10^{-7} sec wirksam war, an die Probe angelegt. Solche Spannungen wurden durch eine Stoßanlage erzeugt. Während so kurzer Zeiten bleiben die Wärmeeinflüsse und die mechanische Streckung einer Gasblase (infolge ihrer Trägheit) wirkungslos.

Uns sollen hier die Ursachen des Durchschlages interessieren, wenn ein Gasraum (Gasblase) in der Flüssigkeit wirklich vorhanden ist. Den Prozeß während der Entladung wollen wir außer acht lassen. Daß die Wärmewirkung bei diesem Prozeß eine große Rolle spielt, ist weiter nicht verwunderlich.

Arbeitshypothese. Ist ein Gasraum an einer Elektrode oder in der Flüssigkeit vorhanden, so kann bei bestimmter Feldstärke, die in dem Gasraum herrscht, darin eine Entladung durch Stoßionisierung entstehen. Die Entladung im Gasraum wird als ein Strahl von Ladungsträgern vorgestellt. Sie kann gewissermaßen der Entstehung einer feinen metallischen Spitze gleichbedeutend gesetzt werden. Am Ende der Spitze findet eine starke Feldkonzentration statt; ist sie hoch genug, so findet die Ionisation auch in der Flüssigkeit statt und die Spitze schreitet mit hohem Feld voran. So entsteht die Funkenentladung.

Dieser Gedanke, der in einer Veröffentlichung[1]) vor einem Jahr bekannt wurde, findet seine Bestätigung durch die nachstehenden Resultate.

Versuchsergebnisse. Für die Nachprüfung der obigen Arbeitshypothese wurde über die Flüssigkeitsschicht δ_{Fl} noch eine bestimmte Luftschicht δ_L geschaltet, wie dieses die erste Elektrodenanordnung in der Fig. 1 zeigt. Die Luftschicht sollte als Ersatz des Gasraumes dienen.

Es wurde festgestellt: 1. In gewissen Grenzen ist die Durchschlagsspannung U_d bei konstanter Flüssigkeitsschichtdicke unabhängig von der Luftschichtdicke, und zwar sowohl bei abgerundeten Plattenelektroden als auch bei Spitze (in der Luft) gegen abgerundete Platten (in Flüssigkeit). 2. Verändert man die Stellung der Elektrode, die sich in der Luft befindet, so weit, daß sie satt an der Flüssigkeit aufliegt ($\delta_L = 0$), so springt der Durchschlagswert bei der ersten Elektrodenanordnung (beide Platten) auf höhere Werte, während bei der zweiten Elektrodenanordnung (Spitze in Luft gegen Platte in Flüssigkeit) sich die Durchschlagsspannung nicht ändert.

Durch die Kurve *A* der Figur ist die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Flüssigkeitsschichtdicke dargestellt, wenn eine von den Elektroden sich in Luft befindet. Die Meßpunkte der beiden Elektrodenanordnungen ergeben die gleiche Kurve *A*. Es ist also kein Unterschied, ob die in der Luft befindliche Elektrode eine abgerundete Platte oder eine feine Spitze ist. Der „Elektronenstrahl", der sich bei der Entladung bei der ersten Anordnung (Platte) ausbildet, kann durch eine feine metallische Spitze ersetzt werden.

Durch die Kurve *B* wird die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Flüssigkeitsschichtdicke wiedergegeben, wenn die Luftschicht völlig ausgeschaltet wird. Sie zeigt, wie der Durchschlagswert auf höhere Werte springt, wenn $\delta_L = 0$ gemacht wird.

[1]) A. Nikuradse, M. u. E. 1932 (siehe auch A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **80**, 19, 1933).

Ist $\delta_L = 0$ und erzeugt man aber an der Elektrode feine Luftblasen, so springt die Durchschlagsspannung herunter und man erhält wieder die Kurve *A*. Dieser letzte Befund spricht dafür, daß die Spitzenausbildung bei Entladung auch in kleinen Luftblasen stattfinden kann.

Die obigen Resultate sprechen auch dafür, daß die Entladung sich in Gasen beim Normaldruck strahlenförmig ausbildet. D. h. nicht die ganze

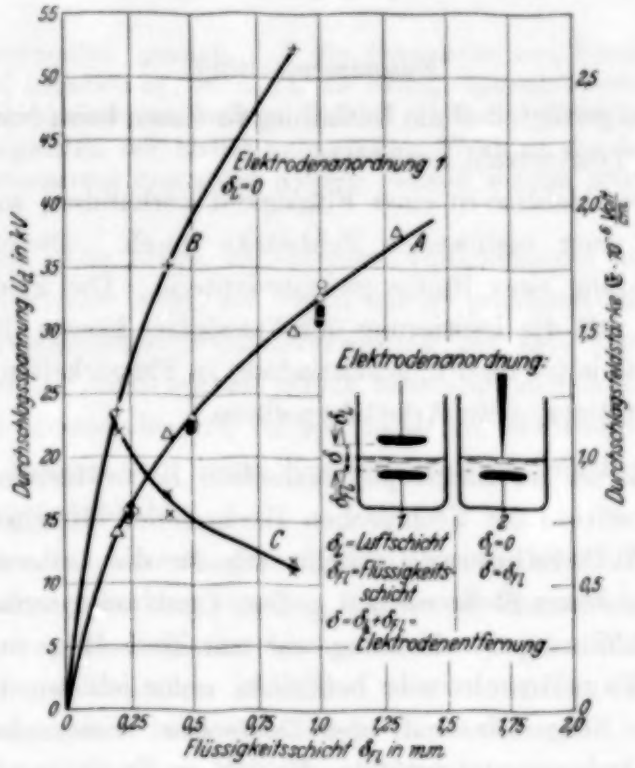


Fig. 1.

Kurve A. △ Mittelwert der Durchschlagsspannung U_d in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsschichtdicke δ_{Fl} bei der ersten Elektrodenanordnung. ○ Spitze positiv. Durchschlagsspannung in der Abhängigkeit von der Flüssigkeitsschichtdicke bei der zweiten Elektrodenanordnung. ● Spitze negativ. Durchschlagsspannung in der Abhängigkeit von der Flüssigkeitsschichtdicke bei der zweiten Elektrodenanordnung.

Kurve B. + Die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung U_d von der Flüssigkeitsschichtdicke bei der ersten Elektrodenanordnung, wenn sich zwischen den Plattenelektroden nur Flüssigkeit befindet.

Kurve C. × Die Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke $\mathfrak{E}_d$ von der Flüssigkeitsschichtdicke bei der ersten Elektrodenanordnung, wenn sich zwischen den Plattenelektroden nur Flüssigkeit befindet. Sie ist von der Kurve B abgeleitet.

Front der an der Kathode ausgelösten Elektronen nimmt an der Entladung teil, sondern ein (bzw. einige) Elektron der Gesamtzahl ist befähigt, die Entladung einzuleiten und so den Entladungsstrahl zu bilden.

Es muß hier bemerkt werden, daß die Inhomogenität der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden ebenfalls den Anlaß zur Ausbildung der Spitzenwirkung geben und verfrühte Durchschläge herbeiführen kann.

Die Abhängigkeit der Durchschlagsstärke $\mathfrak{E}_d$ als Funktion der Flüssigkeitsschichtdicke, wenn zwischen den Elektroden sich nur Flüssigkeit befindet, wird durch die Kurve C wiedergegeben. Die Kurve C ist aus der Kurve B abgeleitet und zeigt, daß bei geringen δ_{Fl} $\mathfrak{E}_d$ sehr hohe Werte erreicht.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die Entladung in Gasen beim Normaldruck sich als ein feiner Trägerstrahl ausbildet.

2. Ist eine Gasblase in einer Flüssigkeit vorhanden, so schlägt es in derselben bei einer bestimmten Feldstärke durch. Dieser Durchschlag ist der Ausbildung einer Spitze gleichbedeutend. Die Feldkonzentration an der Spitze ruft die Ionisierung der Flüssigkeit hervor (Spitze wächst), und diese letzte leitet die Funkenentladung in Flüssigkeiten ein. Die Experimente bestätigen diese Arbeitshypothese.

Die Arbeit ist im Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule, München, ausgeführt. Herrn Prof. W. O. Schumann möchte ich für die Unterstützung dieser Arbeit auch an dieser Stelle meinen großen Dank aussprechen.

Bei Durchführung der Messung war mir Herr Regierungsbaumeister Dipl.-Ing. O. Engelbrecht sehr behilflich, wofür ich ihm bestens danke.

Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die diese Arbeit durch Apparate unterstützte, bin ich zu Dank verpflichtet.

Über die Remanenz von Eiseneinkristallen.

Von **S. Kaya** in Sapporo, Japan.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1933.)

Es wird experimentell gezeigt, daß die Remanenz von Eisenkristallen durch $I_\infty/(l+m+n)$ gegeben ist, wenn I_∞ die Sättigungsmagnetisierung und l, m, n die Richtungskosinusse des äußeren Feldes gegen die Würfelkanten bedeuten. Die Unstimmigkeiten der bisher aufgestellten Theorien der ferromagnetischen Magnetisierung gegenüber diesem Befund werden erörtert.

Einleitung. Die Frage, ob ein ideal vollkommener ferromagnetischer Einkristall Hysterese zeigt, ist wegen der in praktisch herstellbaren Einkristallen unvermeidlichen Gitterverzerrung zur Zeit experimentell noch nicht entscheidbar; man scheint jedoch berechtigt zu sein, folgende Aussage als richtig zu unterstellen: Je vollkommener ein ferromagnetischer Kristall wird, desto kleiner wird seine Koerzitivkraft, während seine Remanenz ungefähr konstant bleibt.

Von dieser Tatsache ausgehend kann man die Koerzitivkraft auffassen als eine unkontrollierbare Größe, für deren Zustandekommen makroskopische und mikroskopische Gitterverzerrungen die Hauptrolle spielen. Im Fall eines vollkommen kubischen Gitters müßte die Koerzitivkraft verschwinden. Aber beim wirklichen Kristall, z. B. im Eisenkristall, ist das Gitter nicht genau kubisch, sondern tetragonal, und zwar stimmt seine längere Achse mit der statistisch verteilten spontanen Magnetisierungsrichtung überein. Die Koerzitivkraft des Eisenkristalls wird demnach niemals Null, selbst wenn sein Gitter durch darin gelöste Beimengungen oder durch eine von außen ausgeübte Kaltverformung nicht beeinflußt wäre. Das zweite Hauptelement der Hysterese, die Remanenz, ändert sich dagegen, wie die Erfahrung zeigt, mit den äußeren Bedingungen nicht so stark wie die Koerzitivkraft. Die physikalische Bedeutung dieses Zusammenhangs macht man sich am besten dadurch klar, daß man das Verhältnis zwischen der Remanenz und den Richtungskosinussen des äußeren Feldes gegen die kubischen Achsen darzustellen versucht.

Die Grundannahmen für die ferromagnetische Magnetisierungserscheinung eines Eisenkristalls lassen sich in folgendem Schema charakterisieren:

a) Der Kristall ist in Elementarbezirke zerlegt.

b) Jeder Elementarbezirk ist stets bis zu einem von der Temperatur abhängigen Sättigungswert magnetisiert: seine Magnetisierungsrichtung stimmt mit der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit, d. h. mit der Würfelkante, überein.

c) Das Kristallgitter eines Elementarbezirks ist nicht genau kubisch, sondern ein wenig in der Magnetisierungsrichtung verlängert.

d) Wirkt ein kleines Feld von außen, so ändert sich die Verteilung der Magnetisierungsrichtungen der Elementarbezirke in der Weise, daß sich die in den dem äußeren Feld nächstliegenden drei Kantenrichtungen magnetisierten Bereiche vermehren und die in den drei anderen vermindern. Zum Zustandekommen dieses Umklapp-Prozesses der Elementarbezirke wird hinreichende Energie benötigt, damit die Verteilung der Gitterverzerrung in dem Kristall geändert wird. Dieses Umklappen der Elementarbereiche ist die Ursache des Barkhausengeräusches.

e) In noch stärkeren Feldern, wenn der Umklapp-Prozeß schon beendet ist, findet nur eine kontinuierliche Drehung der Magnetisierungsrichtung der Elementarbezirke in die Feldrichtung statt; man kann folglich das Barkhausengeräusch nicht mehr hören.

f) Mit wieder abnehmender Feldstärke (nach einmal erreichter Sättigungsmagnetisierung) spalten sich die Elementarbereiche in drei Gruppen, die beim Verschwinden des Feldes die drei dem Feld nächstliegenden Kantenrichtungen einnehmen. Die Summe der in der Feldrichtung zerlegten Komponenten ist die gesuchte Remanenz.

Die Verteilung der Elementarbezirke in die drei der Feldrichtung am nächsten liegenden Kantenrichtungen bei der Remanenz läßt sich ohne weiteres aus der Kristallsymmetrie schließen, wenn die Feldrichtung mit einer der kristallographischen Symmetrieachsen übereinstimmt. Ungeklärt ist jedoch die Frage, wie sich die Elementarbezirke nach den drei Kantenrichtungen verteilen, wenn die Feldrichtung mit der kristallographischen Symmetrieachse nicht übereinstimmt. Im Hinblick auf die Wichtigkeit dieses Verteilungsgesetzes wurde eine experimentelle Untersuchung durchgeführt.

Meßmethode für die Remanenz. Das für unsere Messungen benutzte Ausgangsmaterial war ganz reines vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen. Aus diesem Werkstoff wurden durch die gewöhnliche kritische Reckungsmethode nach Edwards möglichst große zylindrische Kristallstäbchen hergestellt. Tabelle 1 enthält die Längen, Durchmesser und Richtungskosinusse der Zylinderachsen dieser Kristalle gegen die Kantenrichtungen,

sowie auch die Entmagnetisierungsfaktoren N der Proben, die aus der Tabelle von Shuddemagen[1]) entnommen sind.

Tabelle 1. Dimensionen der benutzten Kristalle.

Kristall Nr.	Länge cm	Durchmesser mm	Dimensionsverhältnis l/d	N	Richtungskosinus		
					l	m	n
1	16,85	2,000	84,3	0,00610	0,901	0,416	0,130
2	26,40	1,986	132,9	0,00265	0,926	0,374	0,045
3	19,62	1,990	98,6	0,00457	0,855	0,432	0,284
4	26,70	1,983	134,9	0,00258	0,718	0,696	0,039
5	16,91	1,973	85,0	0,00596	0,665	0,612	0,425
8	18,00	1,982	90,8	0,00530	0,779	0,627	0,001
10	18,96	2,865	66,2	0,00944	0,996	0,065	0,054
16	24,85	1,984	125,3	0,00295	0,901	0,334	0,277
18	23,33	1,972	118,3	0,00329	0,796	0,527	0,296
19	30,57	1,965	155,5	0,00200	0,754	0,598	0,275
21	19,75	1,952	101,2	0,00435	0,894	0,441	0,067

Trotz der großen Länge der Kristalle gestattete es die Anwendung der so bestimmten Entmagnetisierungsfaktoren nicht, zuverlässige Werte der Remanenz zu gewinnen, da insbesondere die Remanenz, d. h. die Induktion bei $H = 0$, ganz außerordentlich von dem angenommenen Wert des Entmagnetisierungsfaktors abhängt, der nicht nur ungenau, sondern auch mit der Magnetisierungsintensität veränderlich ist. Eine Umgehung dieser Schwierigkeiten ist jedoch dadurch möglich, daß man von der technischen Remanenz (der keinerlei physikalische Bedeutung zugeschrieben werden kann) völlig absieht und auf dem absteigenden Ast der Hystereseschleife einen Punkt kennzeichnet, der nach den in der Einleitung gegebenen Erörterungen ein für die Entstehung der Remanenz charakteristisches Merkmal aufweist, selbst wenn dieser Punkt mit der gemessenen technischen Remanenz nicht immer genau zusammenfällt. Betrachten wir nämlich die Magnetisierungskurven von Einkristallen, so finden wir, insbesondere immer dann, wenn die Probe keine magnetische „Alterung" erfahren hat, auf dem absteigenden Ast der Hystereseschleife in der Nähe von $H = 0$ einen ausgeprägt scharfen Knick. Um diesen Knick befriedigend hervorzurufen, d. h. also die magnetische Alterung (und die dadurch bedingte Abrundung und Verbreiterung) der Hystereseschleife zu vermeiden, ist es nur nötig, die Probe möglichst kurze Zeit in dem für die Alterung kritischen Temperaturgebiet von rund 130° C zu belassen. Als Beispiel zeigt Fig. 1 die Hystereseschleifen von zwei Kristallproben, Nr. 1 und 10, deren Wärmebehandlung

[1]) N. Shuddemagen, Phys. Rev. **31**, 165, 1910.

folgende war: fünfstündige Erhitzung bei 800° C in einer Wasserstoffatmosphäre, dann langsame Abkühlung bis 500° C, und darauf folgend rasche Abkühlung bis zu Zimmertemperatur. Die so behandelten Proben lassen auf dem absteigenden Hystereseast den scharf ausgeprägten Knick deutlich erkennen, und zwar liegt dieser Knick entweder bei positiven oder bei negativen Feldstärken, je nachdem man für die Scherung der Kurven den Entmagnetisierungsfaktor zu klein oder zu groß gewählt hat. An diesem Knick bedeutet die Feldstärke physikalisch nichts. Dagegen kann man die dem Knick entsprechende Magnetisierungsintensität, die von dem Entmagnetisierungsfaktor, d. h. also der äußeren Form der Proben und der Scherung völlig unabhängig ist, mit großer Wahrscheinlichkeit als ein Charakteristikum der Remanenz auffassen. Mit anderen Worten heißt dies also, daß wir die in der Einleitung geschilderte physikalische Remanenz übereinstimmen lassen nicht mit der bedeutungslosen technischen Remanenz, sondern mit der willkürfreien idealen Remanenz an diesem Knick der Hysteresekurve, und die im nächsten Abschnitt gegebenen Messungsergebnisse werden dieses Verhalten rechtfertigen. Im folgenden wird das Wort „Remanenz" auch immer in dieser definierten Bedeutung gebraucht.

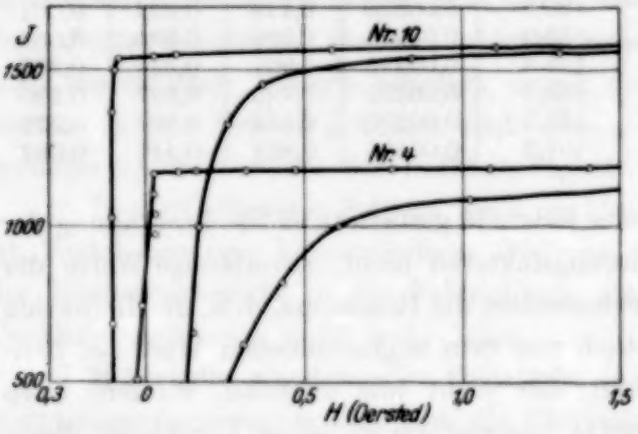


Fig. 1.
Hystereseschleife der Kristalle Nr. 4 und 10.

Versuchsergebnisse. Die Messungen an Eisenkristallen, an denen die oben beschriebene Wärmebehandlung vorgenommen war, führten zu folgenden charakteristischen Ergebnissen:

1. Magnetisierungskurven. Die Anfangspermeabilität der Kristalle änderte sich von einer Probe zur anderen, doch ließ sich darin keine deutliche Abhängigkeit von der Kristallrichtung erkennen. Mit zunehmender Feldstärke steigt die Magnetisierungskurve dann sehr steil auf bis zu einer von der Kristallrichtung abhängigen Magnetisierungsintensität, wo die Kurve eine merkliche Richtungsänderung erfährt. Auf dem darauf folgenden bis zur Sättigung reichenden Kurvenabschnitt finden wir im allgemeinen fünf Knicke, deren Stellen in Tabelle 2 angegeben sind. Die Proben, deren Achsen vergleichbare Richtungskosinusse haben, zeigen

auch ähnliche Knicke, z. B. Nr. 4, 8, 18 und 19. Der Kristall Nr. 10, dessen Achse näherungsweise mit der Kantenrichtung übereinstimmt, zeigt dagegen keine deutlichen Knicke. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß Sizoo[1]) auch auf der jungfräulichen Kurve viele Knicke gefunden hat, bei denen die Magnetisierungsintensitäten meistenteils unterhalb $I = 1100$ lagen. Trotzdem die vorliegenden Messungen sehr sorgfältig ausgeführt wurden, konnte das Bestehen der von Sizoo angegebenen Knicke nicht bestätigt werden.

Tabelle 2. Lage der Knickpunkte auf der Magnetisierungskurve.

Kristall Nr.	Erster Knick		Zweiter Knick		Dritter Knick		Vierter Knick		Fünfter Knick	
	H	I	H	I	H	I	H	I	H	I
1	35,0	1340	94,0	1420	309,0	1665	—	—	—	—
2	27,0	1354	92,0	1463	218,0	1620	283,0	1676	—	—
3	26,0	1203	56,4	1274	211,0	1565	368,0	1710	—	—
4	42,0	1280	105,0	1372	219,0	1488	342,0	1591	530,0	1710
5	38,0	1094	96,0	1195	173,0	1312	404,0	1617	550,0	1710
8	37,0	1275	120,0	1385	215,0	1476	342,0	1585	550,0	1710
10	Keine Knicke									
16	10,4	1183	52,0	1304	184,0	1580	279,0	1680	327,0	1710
18	68,0	1226	172,0	1413	277,0	1525	430,0	1643	574,0	1710
19	61,0	1210	208,0	1465	298,0	1563	440,0	1668	514,0	1700
21	26,0	1315	77,0	1410	167,0	1525	280,0	1630	392,0	1705

2. Hysteresisschleife. Hysteresiserscheinungen werden nur unterhalb des ersten Knickes deutlich beobachtet. Die Remanenz I_r die, wie oben angeführt, durch die Ordinate des auf dem absteigenden Ast liegenden

Tabelle 3. Magnetische Eigenschaften der Kristalle.

Kristall Nr.	$l + m + n$	$I_{r\,\text{beob.}}$	$\frac{I_\infty}{l + m + n}$	Koerzitivkraft ϑ	μ_0	$\mu_{max.}$
1	1,447	1145	1182	0,19	1300	29 700
2	1,345	1240	1272	0,14	2000	30 000
3	1,571	1098	1089	0,20	730	26 000
4	1,453	1170	1176	0,11	1400	33 000
5	1,708	950	1000	0,21	800	19 400
8	1,416	1164	1216	0,11	1300	37 000
10	1,115	1535	1535	0,10	2200	—
16	1,512	1132	1132	0,24	1120	20 500
18	1,619	1050	1057	0,22	940	16 100
19	1,627	1053	1050	0,22	990	17 400
21	1,402	1185	1220	0,12	1230	31 000

[1]) G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **56**, 649, 1929.

scharfen Knies definiert ist, ändert sich ganz regelmäßig mit der Kristallrichtung, und zwar läßt sie sich genau durch die Formel

$$I_r = \frac{I_\infty}{l + m + n}$$

darstellen, in der I_∞ den Sättigungswert (bei Zimmertemperatur 1710) und l, m, n die Richtungskosinusse bezeichnen. In Tabelle 3 und Fig. 3

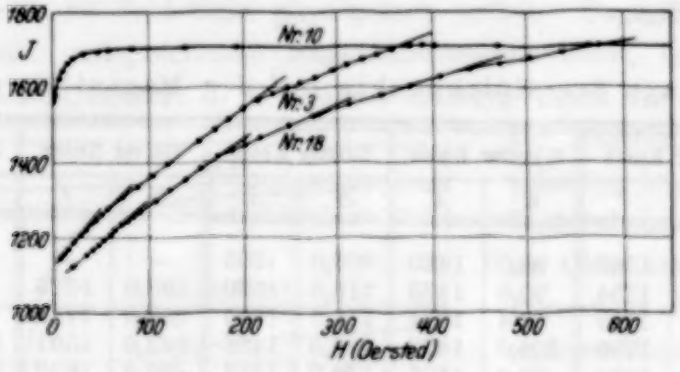


Fig. 2.
Magnetisierungskurven von Eiseneinkristallen.

ist die schöne Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung wiedergegeben. Die Koerzitivkraft scheint dagegen mit der Kristallrichtung keinen Zusammenhang zu haben.

Diskussion der Ergebnisse. Das wichtige Resultat, wonach die Remanenz durch $I_\infty/(l+m+n)$ gegeben ist, deckt sich unmittelbar mit den in der Einleitung beschriebenen Überlegungen, und weiterhin mit der Tatsache, daß der Magnetisierungsvektor an der Remanenz mit dem Feldvektor übereinstimmt:

$$I_x = I_r l, \quad I_y = I_r m, \quad I_z = I_r n.$$

I_x, I_y, I_z sind hierin die nach den drei dem Feld nächstliegenden Würfelkanten zerlegten Komponenten der Remanenz I_r. Die Summe dieser Komponenten soll gleich dem Sättigungswert sein:

$$I_\infty = I_x + I_y + I_z = I_r (l + m + n).$$

Daraus folgt:

$$I_r = I_\infty/(l+m+n), \quad I_x = I_\infty l/(l+m+n), \quad I_y = I_\infty m/(l+m+n),$$
$$I_z = I_\infty n/(l+m+n).$$

Setzen wir jetzt voraus, daß die Elementarbezirke gleich groß sind, so sind die an der Remanenz nach den drei kubischen Achsen verteilten Mengen der Bezirke proportional den Richtungskosinussen des Feldvektors (oder Sättigungsmagnetisierungsvektor) gegen die betreffenden kubischen Achsen.

Ziehen wir einige weitere Folgerungen, so berechnet sich die Remanenz von *polykristallinem* Eisen aus den Werten der verschiedenen Kristalle durch bloße Mittelung, wobei wir die Wechselwirkung zwischen benachbarten Körnern vernachlässigen wollen. Bezeichnen wir mit φ und ϑ Azimut und Länge eines von außen wirkenden Feldes gegenüber den kubischen Achsen, so ergibt sich hierfür:

$$I_r = \frac{2}{\pi} I_\infty \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi}{\sin\vartheta (\cos\vartheta + \sin\varphi) + \cos\vartheta} = 0{,}672\, I_\infty .$$

Dieses Integral wurde nach der graphischen Methode abgeschätzt und führte (bei $I_\infty = 1710$) zu einem Wert der Remanenz $I_r = 1148$. Eine experimentelle Bestimmung der Remanenz von polykristallinem Eisen, dessen Wärmebehandlung ganz ähnlich wie die des oben geschilderten Einkristalls war, ergab $I_r = 1158$, d. h. eine Kleinigkeit größer als der berechnete Wert, eine Diskrepanz, die durch die Wechselwirkung der benachbarten Körner ohne weiteres erklärt werden kann.

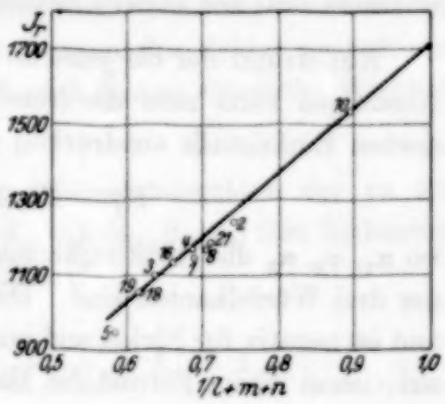


Fig. 3.
Zusammenhang zwischen Remanenz und Kristallorientierung.

Gewöhnlich wird die Remanenz in ihren wesentlichen Zügen so aufgefaßt, daß die Elementarbezirke nach der Sättigungsmagnetisierung beim Verschwinden des Feldes in einer Kantenrichtung liegenbleiben, die mit der vorhergegangenen Feldrichtung den kleinsten Winkel einschließt. Nach dieser Theorie müßte sich die Remanenz durch $I_r = I_\infty l$ darstellen lassen, wenn l den größten Richtungskosinus des Feldes bedeutet. Aus Tabelle 4, in der diese Rechnungen für die von mir verwendeten Kristalle durchgeführt sind, erkennen wir jedoch, daß die so berechneten Remanenzwerte mit den beobachteten Zahlen gar nicht übereinstimmen. Ebenfalls

Tabelle 4. Berechnung der Remanenz nach den bisherigen Theorien.

Kristall	Nr. 1	2	3	4	5	8	10	16	18	19	21
l	0,901	0,926	0,855	0,718	0,665	0,779	0,996	0,901	0,796	0,754	0,894
I_r 1	1540	1584	1462	1228	1137	1332	1704	1540	1361	1290	1529
I_r beob	1145	1240	1098	1170	950	1164	1535	1132	1050	1053	1185

würde für die Remanenz von polykristallinem Eisen aus dieser Überlegung durch Mittelung der Remanenzen der Einzelkristallite folgen:

$$\frac{48}{4\pi} I_\infty \int_0^{\pi/2} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\operatorname{ctg}^{-1}\cos\varphi} \sin\vartheta \cos\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta$$

$$= \frac{6}{\pi} I_\infty \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg}\varphi\right)\right|_0^{\pi/4} = 0{,}832\, I_\infty .$$

Die zahlenmäßige Auswertung ergibt hier eine Remanenz $I_r = 1422$, d. h. um 22% größer als der beobachtete Wert. Ferner ist diese Auffassung auch deshalb nicht richtig, weil nach ihr die normale Komponente in der absteigenden Hysteresisschleife am größten an der Remanenz wäre, was ebenfalls mit den experimentellen Tatsachen nicht übereinstimmt.

Auf Grund der bis jetzt an ferromagnetischen Kristallen ausgeführten Messungen kann man die freie Energie eines bis zur Sättigung magnetisierten Einkristalls ausdrücken durch:

$$F_1 = 2k(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2),$$

wo α_1, α_2, α_3 die Richtungskosinusse des Magnetisierungsvektors bezüglich der drei Würfelkanten sind. Die Konstante k heißt Anisotropiekonstante, und ist negativ für Nickel und positiv für Eisen. R. Gans[1]) hat nun kürzlich auf Grund dieser Formel die Magnetisierungskurven für die [100]-, [110]- und [111]-Richtungen berechnet und mit der Beobachtung gut übereinstimmende Werte gefunden. Bei eingehender Prüfung zeigt sich jedoch, daß diese Übereinstimmung nur auf den Fall beschränkt ist, in dem das äußere Feld in einer der Hauptachsen liegt. Der in der Einleitung geschilderte Umklapp-Prozeß findet nämlich bei der jungfräulichen Magnetisierung nach der Gansschen Theorie nur statt, solange $I < I_\infty l$, wenn l der größte Richtungskosinus des äußeren Feldes gegen die Würfelkanten ist. Sobald die Magnetisierung den Wert $I_\infty l$ erreicht, geht der Umklapp-Prozeß zu Ende, und die weitere Zunahme der Magnetisierung findet nur durch die kontinuierliche reversible Drehung der Elementarbezirke in die Feldrichtung statt. Die Magnetisierungskurve erfährt infolgedessen bei $I = I_\infty l$ eine verhältnismäßig plötzliche Richtungsänderung. Auch die Remanenz wird durch $I_r = I_\infty l$ gegeben, weil beim Verschwinden des Feldes nach vorhergegangener Sättigungsmagnetisierung die Elementarbezirke in einer der Kantenrichtungen liegenbleiben, die mit der Feldrichtung den kleinsten

---

[1]) R. Gans, Phys. ZS. **33**, 924, 1932.

Winkel einschließt, und es keinen Grund gibt, daß die so gebliebenen Bezirke sich nach anderen Richtungen zerstreuen. In der wirklichen Magnetisierungskurve liegt aber, wie oben gezeigt, die Richtungsänderung unter der von der Gansschen Theorie geforderten, und ebenso führt die Berechnung der Remanenz, wie auch schon dargelegt, hier zu unrichtigen Resultaten, mit Ausnahme des Falles, daß die Feldrichtung in einer der Hauptachsen liegt, wobei sich aber Richtungsänderung und Remanenz aus Symmetriegründen unabhängig von der speziellen Theorie der Magnetisierung ohne weiteres ergeben.

Es fragt sich nun, ob die obige Theorie so modifiziert werden kann, daß sie mit den Beobachtungen gut übereinstimmt. Nehmen wir zu diesem Zwecke etwa an, daß sich die Bezirke beim Ende des Umklapp-Prozesses in den dem äußeren Feld nächstliegenden drei Kantenrichtungen so verteilen, daß sie den entsprechenden Richtungskosinussen des Feldes proportional sind. Im folgenden sei jedoch gezeigt, daß auch dies zu einem der Wirklichkeit widersprechenden Resultat führt.

Nennen wir I_1, I_2, I_3 die Magnetisierungsintensitäten der so aufgespaltenen Bezirke, und $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$, $(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$, $(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3)$ ihre Richtungskosinusse gegen die Würfelkanten, so gelten:

$$I_1 = I_\infty \frac{l}{m+l+n}, \quad I_2 = I_\infty \frac{m}{l+m+n}, \quad I_3 = I_\infty \frac{n}{l+m+n}.$$

$$I = \frac{I_\infty}{l+m+n} \{l(l\alpha_1 + m\beta_1 + n\gamma_1) + m(l\alpha_2 + m\beta_2 + n\gamma_2) + n(l\alpha_3 + m\beta_3 + n\gamma_3)\}.$$

Die Lagen der drei Bezirke bestimmen sich durch die Bedingung, daß die freie Energie F ein Minimum wird, und zwar gilt:

$$\begin{aligned} F &= -HI + F_1 \\ &= -HI + \frac{l}{l+m+n} 2k(\beta_1^2\gamma_1^2 + \gamma_1^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\beta_1^2) \\ &\quad + \frac{m}{l+m+n} 2k(\beta_2^2\gamma_2^2 + \gamma_2^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\beta_2^2) \\ &\quad + \frac{n}{l+m+n} 2k(\beta_3^2\gamma_3^2 + \gamma_3^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\beta_3^2), \end{aligned}$$

wenn H das äußere Feld bezeichnet, dessen Richtung mit l, m, n gekennzeichnet ist. Bezeichnen wir mit $\delta\alpha_1$, $\delta\beta_1$, $\delta\alpha_2$, $\delta\beta_2$, $\delta\alpha_3$, $\delta\beta_3$ die voneinander unabhängigen virtuellen Verschiebungen und mit δF die Variation der

freien Energie, so müssen, um δF gleich Null zu setzen, die Koeffizienten der sechs unabhängigen Variationen verschwinden, und wir erhalten sechs Gleichungen, aus denen sich $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2, \alpha_3, \beta_3$ eindeutig bestimmen lassen. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf den Fall, daß die Feldrichtung in der Würfelfläche (100) liegt. Die freie Energie in dieser Fläche wird ausgedrückt durch:

$$F = -\frac{H I_\infty}{l+m}\{l(l\alpha_1 + m\beta_1) + m(l\alpha_2 + m\beta_2)\} + \frac{l}{l+m} 2k\alpha_1^2\beta_1^2 + \frac{m}{l+m} 2k\alpha_2^2\beta_2^2.$$

Nennen wir $\delta\alpha_1$, $\delta\alpha_2$ die unabhängigen virtuellen Verschiebungen und δF die damit verbundene Variation der freien Energie, so ist:

$$\delta F = -\frac{H I_\infty}{l+m}\left\{\left(l^2 - lm\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)\delta\alpha_1 + \left(lm - m^2\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)\delta\alpha_2\right\} + 4k\frac{l}{l+m}(\alpha_1\beta_1^2 - \alpha_1^3)\,\delta\alpha_1 + 4k\frac{m}{l+m}(\alpha_2\beta_2^2 - \alpha_1^3)\,\delta\alpha_2 = 0$$

Daraus folgt:

$$\frac{H I_\infty}{\beta_1}(l\beta_1 - m\alpha_1) = 4k\alpha_1(1 - 2\alpha_1^2),$$

$$\frac{H I_\infty}{\beta_2}(l\beta_2 - m\alpha_2) = 4k\alpha_2(1 - 2\alpha_2^2).$$

Setzen wir ferner

$$\alpha_1 = \cos\varphi_1,\ \beta_1 = \sin\varphi_1,\ \alpha_2 = \cos\varphi_2,\ \beta_2 = \sin\varphi_2,\ l = \cos\varphi,\ m = \sin\varphi,$$

so können die obigen Gleichungen in der Weise umgeformt werden:

$$\frac{H I_\infty}{k}\sin(\varphi - \varphi_1) = \sin 4\varphi_1,$$

$$\frac{H I_\infty}{k}\sin(\varphi - \varphi_2) = \sin 4\varphi_2.$$

Wie Fig. 4 zeigt, hat diese Gleichung im allgemeinen drei Wurzeln, von denen zwei die gesuchten Lagen φ_1 und φ_2 bedeuten, während die anderen (in der Figur mit φ' gezeichnet) dem maximalen Wert der freien Energie entsprechen. Mit zunehmender Feldstärke rücken die beiden Lagen φ' und φ_2 näher und fallen schließlich bei einer gewissen Feldstärke H_k in einer Lage φ_k zusammen. Die Bezirke, deren Magnetisierungsrichtung sich aus einer Würfelkante heraus auf φ_k kontinuierlich gedreht hat,

müßten deshalb plötzlich auf φ_1 zusammenklappen, weil die freie Energie bei φ_1 kleiner als die bei φ_k ist und es in dem Weg von φ_k zu φ_1 keine Hinderung gibt. Durch die den Umklapp-Prozeß begleitende bedeutende irreversible Änderung der normalen Komponente müßte ein Barkhausengeräusch hervorgerufen werden, welches jedoch bei höheren Feldstärken, wie die Erfahrung zeigt, nicht hörbar ist.

Auch die Remanenz würde nach dieser modifizierten Theorie immer noch durch $I_\infty l$ angegeben werden, eine Annahme, die, wie gezeigt, der

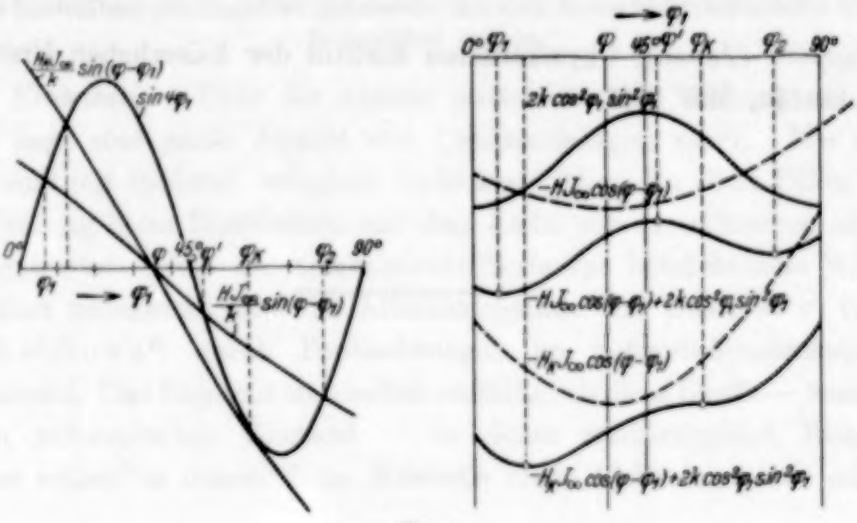


Fig. 4.
Lagenfunktion der Magnetisierungsrichtungen.

Beobachtung widerspricht, so daß wir also schließen können, daß auch die modifizierte Auffassung den Erfahrungstatsachen nicht gerecht wird.

Eine neu aufzustellende vollständige Theorie der Magnetisierungskurve muß demnach so beschaffen sein, daß sie die folgenden Erscheinungen umfaßt und erklärt:

a) Umklapp-Prozesse finden nur so lange statt, wie $I < I_\infty/(l+m+n)$ ist.

b) Bei höherer Feldstärke läuft der Magnetisierungsprozeß vollkommen reversibel ab; die Magnetisierungskurve zeigt im allgemeinen fünf Knicke.

c) Die normale Komponente der Magnetisierung erscheint erst nach der Vollendung der Umklapp-Prozesse, erreicht ihren maximalen Wert und verschwindet bei der Sättigung.

In Übereinstimmung mit Darlegungen anderer Autoren wird auch nach der Meinung des Verfassers die Annahme reiner Drehprozesse nicht hinreichend sein, um die gesamten Erscheinungen bei hohen Feldstärken zu erklären.

Zusammenfassung.

1. Durch Messung an verschieden orientierten Eiseneinkristallen wird für die Remanenz die Gesetzmäßigkeit abgeleitet: $I_r = I_\infty/(l+m+n)$, wobei l, m und n die Richtungskosinusse des äußeren Feldes gegenüber den Würfelkanten bedeuten.

2. Eine Reihe von Unstimmigkeiten und Widersprüchen der bisher aufgestellten Theorien der Magnetisierungskurve gegenüber diesem Befund werden diskutiert.

Sapporo (Japan), Physikalisches Institut der kaiserlichen Universität zu Hokkaido, Mai 1933.

Über den äußeren lichtelektrischen Effekt an Alkalihalogeniden.

Von **R. Fleischmann** in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1933.)

Es wird die Ausbeute des äußeren Photoeffektes an Alkalihalogeniden untersucht. Nach Vorbestrahlen mit kurzwelligem Ultraviolett wird ein bisher nicht bekanntes Lichtabsorptionsgebiet gefunden, das sich durch lichtelektrische Wirkung bemerkbar macht.

1. Einleitung. Über die äußere lichtelektrische Wirkung an Nichtleitern liegt eine große Anzahl von Untersuchungen vor[1]). Nur wenige davon sind mit spektral zerlegtem Licht ausgeführt. In allen Fällen wurde eine Wirkung beim Einstrahlen mit dem Licht von Metallfunken erhalten, meist gab auch schon die Quarzquecksilberlampe beträchtliche Wirkung.

Näher untersucht sind die Alkalihalogenide von Lukirsky, Gudris und Kulikowa[2]) durch Beobachtungen im Schwebekondensator mit Funkenlicht. Das Ergebnis ist insofern auffällig, als diese Stoffe — wenigstens in fein pulverisiertem Zustand — in einem Spektralgebiet Elektronen abgeben sollen, in denen dicke Kristalle keine Lichtabsorption erkennen lassen.

Besonders zu erwähnen sind außerdem zwei Untersuchungen, bei denen die Alkalihalogenide vorher einer Elektronenbeschießung unterworfen wurden. Die eine liegt länger zurück und stammt von Elster und Geitel[3]), die andere wurde in jüngster Zeit von Tartakowsky[4]) ausgeführt.

Die optischen Eigenschaften dieser Stoffe wurden in den letzten Jahren genau erforscht, man darf daher gerade bei ihnen hoffen, bei einer lichtelektrischen Untersuchung zu neuen Ergebnissen zu gelangen.

2. Versuchsanordnung. Wegen der äußerst geringen, wenn auch deutlich vorhandenen Leitfähigkeit müssen die Untersuchungen an ganz dünnen Schichten ausgeführt werden. Die Versuchskugel bestand aus Hartglas, und war innen platiniert. Sie hatte einen Ansatz aus Supremaxglas, der einen Vorrat des Alkalisalzes enthielt. In der Mitte befand sich ein

---

[1]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin, Springer, 1928. S. 110—120.

[2]) P. Lukirsky, N. Gudris u. L. Kulikowa, ZS. f. Phys. **37**, 308, 1926; **45**, 801, 1927.

[3]) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **59**, 487, 1896.

[4]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **58**, 394, 1929.

Pt-Blech, das von zwei Wolframstiften gehalten wurde; es diente als Träger für die aufzudampfende Schicht und konnte mit Strom geheizt werden. Dem Blech gegenüber befand sich ein mit Übergangsstück angeschmolzenes Quarzfenster. Die Platinierung diente als Auffänger für die Elektronen, ein eingeschmolzener Draht vermittelte den Kontakt. Das Gefäß war frei von Lötungen und Kittungen; es wurde nach etwa zweistündigem Ausheizen auf 500 bis 550° von der Pumpe abgeschmolzen.

Als Lichtquelle wurden die Funken von Al, Zn, Cd verwendet, ferner die Quarzquecksilberlampe. Die Zerlegung des Lichtes geschah durch einen Doppelmonochromator; sofern die Wellenlängen unter 200 mμ allein eine Wirkung hervorbrachten, genügte einfache Zerlegung. Zur Bestimmung der eingestrahlten Lichtmenge diente eine Thermosäule mit Galvanometer (1 Skalenteil $= 9{,}2 \cdot 10^{-8}$ Watt) oder eine mit dieser geeichte Na-Zelle. Der lichtelektrische Strom wurde durch Aufladung eines Einfadenelektrometers gemessen (Kapazität des Systems $9{,}0 \cdot 10^{-12}$ Farad).

3. Spektrale Verteilung an KBr. Zunächst wurde festgestellt, daß auch bei diesen nahezu isolierenden Stoffen Sättigungsstrom zu erreichen ist, störende Oberflächenladungen nicht auftreten und Intensitätsproportionalität besteht. An frischen Schichten war im spektral zerlegten Licht nur im Gebiet unter 230 mμ eine lichtelektrische Wirkung nachzuweisen (vgl. Fig. 1, Kurve *a*), also dort, wo sich der langwellige Ausläufer der Eigenabsorption befindet. Die gestrichelte Kurve am linken Rand stellt den Verlauf der Eigenabsorption in willkürlichen Einheiten dar[1]). Es besteht also qualitative Übereinstimmung mit der lichtelektrischen Kurve.

Wurde nun im Gebiet sehr starker Absorption bei 193 oder 185 mμ kräftig eingestrahlt (Al-Funke), so war nachher auch bei viel längeren Wellen eine sehr deutliche, wenn auch schwache lichtelektrische Wirkung zu beobachten. Kurve *b* wurde erhalten nach Einstrahlen von $67 \cdot 10^{-6}$ Wattsec der Wellenlänge 185/6 mμ auf die Schichtfläche von 0,71 cm². Durch längeres Belichten mit $\lambda = 185/6$ mμ, aber auch schon mit 193 mμ ließ sich die Ausbeute noch weiter erhöhen (Kurve *c*, *d*, *e*). Die viel weniger absorbierte Linie 199 mμ blieb innerhalb der Versuchsdauer ohne Wirkung. Bemerkenswert ist, daß sich bei sehr langer Einstrahlung ein schwacher Ausläufer durch das sichtbare Spektrum entwickelt[2]). (Beim Vergleich von Kurve *c* mit Kurve *e* ergibt sich bei 366 mμ eine Steigerung um 1 : 15, dagegen bei 280 mμ nur um 1 : 3,5.)

---

[1]) Nach R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **68**, 729, 1931.

[2]) Vielleicht liegt die Ursache im Zusammenflocken atomarer Absorptionszentren zu Kolloiden.

Die neu geschaffene Lichtempfindlichkeit ist jedoch nicht stabil; sie wird durch das unzerlegte Licht der Bogenlampe, großenteils schon durch Tageslicht wieder zerstört. Die gleiche Zerstörung kann man auch durch Ausheizen erreichen. Eine Schicht, die lange genug mit der Bogenlampe belichtet und ausgeheizt worden ist, kann als frisch angesehen werden (Kurve *a*).

Das Auftreten äußerer lichtelektrischer Wirkung beweist das Vorhandensein einer Lichtabsorption in diesem Gebiet. Das steht keineswegs im Widerspruch mit früheren optischen Beobachtungen, bei denen nach

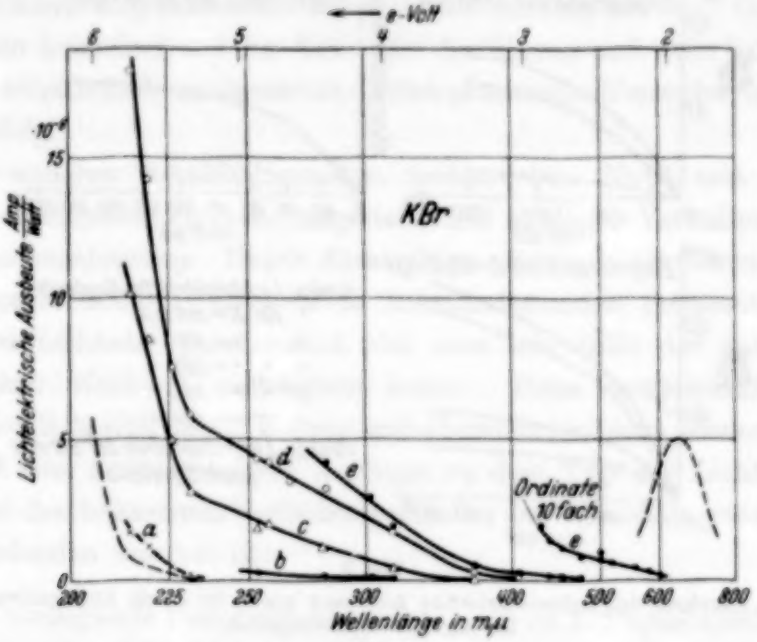


Fig. 1.

Spektrale Verteilung der lichtelektrischen Ausbeute von Kaliumbromid.
Die Kurven b, c, d, e sind erhalten nach vorherigem Einstrahlen mit Licht von Wellenlängen unter 200 mμ nach immer größeren Einstrahlungsdauern, Kurve a nach vollständigem Ausleuchten und Ausheizen. — Die gestrichelte Kurve links gibt den bekannten Verlauf der Eigenabsorption (unvorbestrahlt), die Glockenkurve rechts die bekannte Verfärbungsbande.
(1 Amp./Watt = 4,18 Coul/cal).

vorheriger Einstrahlung keine Absorption bemerkt wurde. Denn die lichtelektrischen Ausbeuten sind außerordentlich niedrig, sie deuten daher auf eine nur geringe Absorption hin. (10^{-6} Amp./Watt entsprechen bei $\lambda = 400$ mμ nur etwa $3 \cdot 10^{-6}$ des Quantenäquivalents!)

Bei frischen oder ausgeleuchteten Schichten fällt auf, daß das langwelligste Licht, das überhaupt absorbiert wird (abgesehen von der Absorption im Reststrahlgebiet um 20 μ), schon imstande ist, Elektronen zum Austritt ins Vakuum zu veranlassen. Man kann also *nicht im gleichen Sinne* wie bei Metallen von einer *Austrittsarbeit* sprechen.

4. Quantitative Einstrahlung. Um weitere Aufschlüsse zu gewinnen, habe ich die Abhängigkeit dieser Lichtabsorption von der Menge des eingestrahlten kurzwelligen Lichtes untersucht. Die Ergebnisse zeigt Fig. 2. Sie sind für die beiden stark absorbierten Wellenlängen qualitativ identisch. Sämtliche Kurven steigen nur anfänglich linear mit der eingestrahlten Lichtmenge an, bleiben dann aber erheblich hinter der Proportionalität zurück, ohne einen Sättigungswert zu erreichen. Dieser Verlauf ist völlig

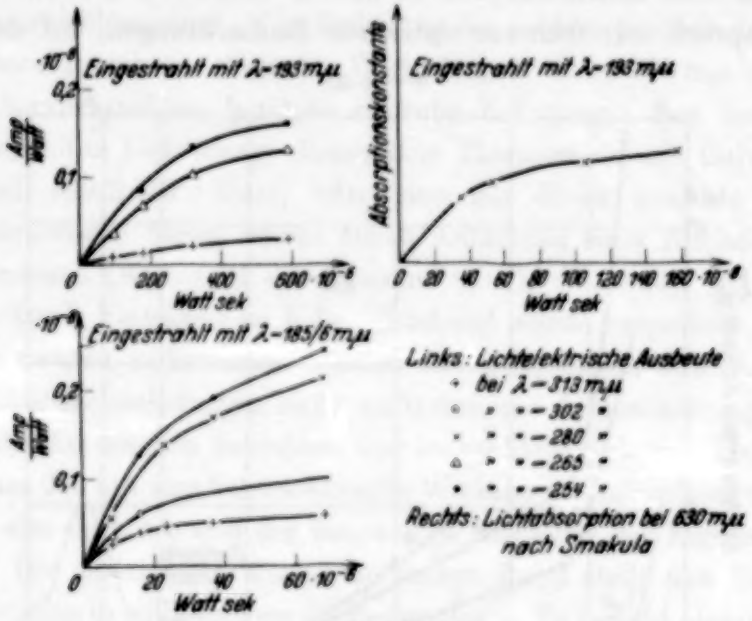


Fig. 2.

Zunahme der lichtelektrischen Ausbeute von K Br durch Einstrahlen im Eigenabsorptionsgebiet.

Abszisse: die als Licht der Wellenlänge 185/6 mμ oder 193 mμ eingestrahlte Energie. — Ordinate (bei den linken Kurven): die beobachtete lichtelektrische Ausbeute für verschiedene Wellenlängen. — Die rechte Kurve zeigt die Zunahme der Lichtabsorptionskonstanten im Maximum der bekannten Verfärbungsbande.

gleichartig mit dem bei der Erzeugung der bekannten im Sichtbaren gelegenen Verfärbungsbande beobachteten. Eine darauf bezügliche, von Smakula[1]) aufgenommene Kurve ist rechts in Fig. 2 eingetragen.

Der Verlauf erlaubt einen Rückschluß auf die Natur der durch das ultraviolette Licht neu geschaffenen Absorptionszentren. Man kann bekanntlich alle Alkalihalogenide durch Lichtquanten hinreichender Größe „photochemisch" verfärben[2]). Es entstehen glockenförmige, meist im Sichtbaren gelegene Absorptionsbanden; die zu KBr gehörige ist in Fig. 1 rechts

[1]) A. Smakula, ZS. f. Phys. **63**, 767, 1930.

[2]) Vgl. die Zusammenfassung von R. W. Pohl, Naturwissensch. **21**, 261, 1933.

gestrichelt eingezeichnet. Diese Absorptionsbanden entstehen — wie wir heute wissen — durch irgendwie im Gitter lose gebundene Elektronen beliebiger Herkunft oder, wie man auch sagen kann, durch Besetzung sonst unbesetzter Gitterterme.

In Analogie dazu möchte ich auch die durch Photoeffekt gefundene Lichtabsorption irgendwelchen lose im Gitter gebundenen Elektronen zuschreiben. Dafür spricht vor allem auch die geringe Stabilität gegenüber Wärme und Licht.

Anfänglich hatte ich mit der Möglichkeit gerechnet, daß es sich um photochemisch abgeschiedenes freies Alkali handeln könnte. Dieses müßte dann beim Ausheizen auf den Auffänger destillieren und wäre lichtelektrisch äußerst empfindlich nachweisbar. Entsprechende Versuche blieben aber ohne Erfolg.

Bei anderen Alkalihalogeniden, insbesondere NaCl und KCl, habe ich nur qualitative Versuche angestellt und analoges Verhalten gefunden.

Zusammenfassung. Durch Einstrahlen ultravioletten Lichtes (Wellenlängen unter 200 mμ) entsteht in Alkalihalogeniden (insbesondere KBr) ein neues Lichtabsorptionsgebiet, das man mit Hilfe der äußeren lichtelektrischen Wirkung nachweisen kann. Diese neugeschaffene Lichtabsorption läßt sich durch Wärme und absorbiertes Licht wieder beseitigen. Sie zeigt eine ausgesprochene Analogie zu dem Typ der Lichtabsorption, wie er bei den bekannten Verfärbungsbanden der Alkalihalogenide im Sichtbaren gefunden worden ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde noch im 1. Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Ich danke Herrn Prof. R. W. Pohl herzlich für das fördernde Interesse, das er meinen Arbeiten stets entgegengebracht hat.

Heidelberg, Physikal.-Radiologisches Institut d. Universität, Mai 1933.

Messungen im Rotationsspektrum des Wasserdampfes.

Von **Joachim Kühne** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1933.)

Es wurde ein neues Vakuumspektrometer für das langwellige Ultrarot gebaut. In Vorversuchen wurde die verwendete Strahlungsquelle untersucht und mit anderen verglichen und das für diese Untersuchung geschaffene Gitter geprüft. Dann wurde mit diesem Vakuumspektrometer das Rotationsspektrum des Wasserdampfes im Bereich von 30 bis 90 μ gemessen und dabei die bereits von Rubens gefundenen Werte bestätigt. Außerdem wurde eine Anzahl neuer Linien gefunden.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Rotationsspektrum des Wasserdampfes in Absorption im Bereich von 30 bis 90 μ untersucht. Der Zweck dieser Arbeit war, die Absorptionslinien des Wasserdampfes, die bereits aus früheren Arbeiten[1] [2]) bekannt waren, erneut festzulegen, da man von der jetzt benutzten Apparatur Eindeutigkeit und größere Genauigkeit der gefundenen Linien erwarten konnte, was zum Teil bei den früher verwendeten Apparaturen nicht der Fall war.

Die Untersuchungen wurden im Gegensatz zu den Arbeiten der oben erwähnten Autoren in einem Vakuumspektrometer gemacht, man ist auf diese Weise in der Lage, ein von jeder Absorption völlig freies Grundspektrum zu erhalten, wenn man den Wasserdampf aus der Apparatur entfernt. Die in Luft sonst enthaltenen Gase zeigen ja im langwelligen

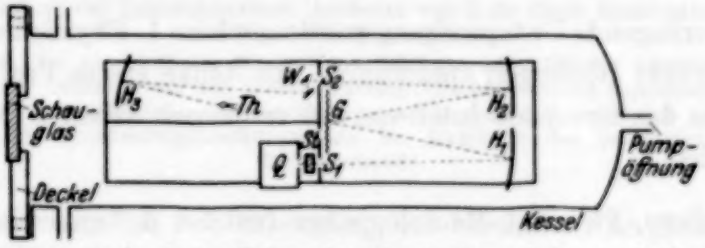


Fig. 1. Querschnitt durch den Vakuumkessel mit eingeschobenem Spektrometer.

Ultrarot keinerlei Absorption. Man kann daher nach dem Einlassen von Wasserdampf in die Apparatur beim Auftreten von Absorptionsmaxima diese mit Sicherheit dem Wasserdampf zuschreiben.

Es folgt zunächst eine Beschreibung der verwendeten Apparatur:

Das eigentliche Spektrometer ist auf einer $27 \times 100\,\mathrm{cm}^2$ großen Marmorplatte montiert, die in einen evakuierbaren Kessel hineingeschoben werden kann und folgenden Aufbau zeigt (Fig. 1).

[1]) H. Rubens, Berliner Ber. 1921, S. 8.
[2]) H. Witt, ZS. f. Phys. **28**, 236ff., 1924.

Die Strahlungsquelle Q bestrahlt durch eine Steinsalzklappe den Eintrittsspalt S_1, welcher im Brennpunkt des folgenden Hohlspiegels H_1 steht. Die nun parallele Strahlung fällt auf ein Reflexionsgitter G, von dort auf einen zweiten Hohlspiegel H_2, der den Eintrittsspalt auf den zweiten Spalt S_2 abbildet. Es folgt eine Einrichtung W, die gestattet, die Strahlung durch ein- oder zweifache Reflexion an Reststrahlensubstanzen und durch Absorptionsfilterung vorzuzerlegen. Nachdem die Strahlung diese Einrichtung passiert hat, wird sie durch einen dritten Hohlspiegel H_3 verkleinert auf eine lineare Thermosäule *Th* abgebildet, deren Ströme durch Leitungen einem außenstehenden höchst empfindlichen Spiegelgalvanometer zugeführt werden.

Zwischen dem Strahler und dem Eintrittsspalt befindet sich die Unterbrechungsklappe. Sie besteht nach Rubens aus einem Steinsalzfenster und wird elektromagnetisch von außen geöffnet und geschlossen. Die elektrische Schaltung der Klappe war so getroffen, daß nur im Augenblick des Schaltens ein Strom floß, so daß während der Dauer einer Messung diese nicht durch zusätzliche Joulesche Wärme von der Klappe her gestört wird.

Das Gitter ist auf einem drehbaren Gittertisch befestigt und wird durch eine Schraube gedreht, die mit einer biegsamen Welle versehen ist. Diese ist in einem Schliff befestigt, der sich außen am Kessel befindet und von dort bedient werden kann. Die Ablesung des Teilkreises erfolgt von außen durch ein Schauglas mit einem Fernrohr. Der Teilkreis selbst ist in halbe Grade geteilt und gestattet mit Hilfe eines Nonius die Ablesung von Minuten.

Fig. 2. Querschnitt durch das Gitter mit stark übertrieben gezeichneter Furchentiefe.

Das Gitter ist eine Art Echellettegitter. Es hat den in Fig. 2 gezeigten Querschnitt. Es sind in letzter Zeit von verschiedenen Autoren[1])[2]) Echellettegitter gebaut und beschrieben worden. Das in dieser Arbeit verwendete hat mit diesen nur den Querschnitt gemeinsam, nicht aber eine der dort zitierten Herstellungsmethoden. Das Material ist eine ebene Glasplatte, und die Furchen sind durch Abätzung entstanden. Die ganze Oberfläche ist nachträglich versilbert, und es findet sowohl an den Erhöhungen wie an den Tiefen metallische Reflexion statt. Das rohe unversilberte Glasgitter ist ein Raster, wie es in der Reproduktionstechnik Verwendung findet,

[1]) M. Badger u. C. H. Cartwright, Phys. Rev. **33**, 693ff., 1929.
[2]) C. H. Cartwright, Journ. Optic. Soc. **21**, 785, 1931, Nr. 12.

und wurde in dieser Eigenschaft vom Deutschen Rastersyndikat in Frankfurt a. M. hergestellt. Die Gitterkonstante ist 0,40 mm und Höhen und Tiefen haben die gleiche Breite. Die Furche ist 13,0 μ tief. Die Ausdehnung des Gitters ist 12×12 cm^2.

Da das Gitter eine Furchentiefe von 13 μ hat, werden Wellen von $\lambda = 52\,\mu$ im Spektrum nullter Ordnung vollkommen ausgelöscht, da der Gangunterschied bei senkrechter Inzidenz gerade $2 \cdot 13\,\mu = \frac{\lambda}{2}$ ist. Das Reflexionsvermögen bei senkrechter Inzidenz im Spektrum nullter Ordnung ist daher gleich Null. Die ganze Energie muß also in diesem Wellenbereich in Spektra höherer Ordnung, d. h. zum größten Teil in die beiden Spektra erster Ordnung fallen.

Fig. 3 gibt den Verlauf des berechneten Reflexionsvermögens in Abhängigkeit von der Wellenlänge wieder.

In einem Vorversuch wurde untersucht, wie weit sich das errechnete Reflexionsvermögen mit dem gemessenen deckt. Die in Kurve 3 eingezeichneten Kreise geben die gemessenen Werte wieder. Die diesen Kreisen entsprechenden Wellenlängen wurden durch Reststrahlen hergestellt. Es entsprechen der Wellenlänge 23 μ sylvingefilterte Flußspatreststrahlen, der Wellenlänge 32 μ quarzgefilterte Flußspatreststrahlen. Zur Erzeugung der 52 μ wurden Steinsalz- und zur Erzeugung der 83 μ KBr-Reststrahlen benutzt.

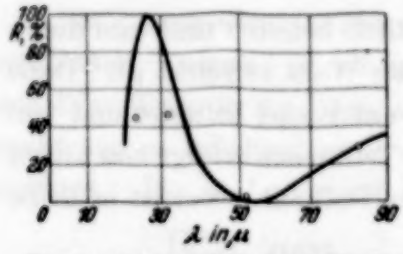


Fig. 3. Abhängigkeit des Reflexionsvermögens des hier verwendeten Gitters von der Wellenlänge, im Spektrum 0 ter Ordnung.

Es hat den Anschein, als ob das Gitter über ein Reflexionsvermögen von etwa 50% nicht hinaus kommt. Soweit das berechnete Reflexionsvermögen unter diesem Betrag bleibt, ist auch die Übereinstimmung mit dem gemessenen befriedigend. Daß die bei 23 und 32 μ gemessenen Werte soweit von den berechneten abweichen, liegt wohl zum Teil daran, daß die Änderung des Reflexionsvermögens in diesem Wellenbereich sehr stark ist, und in Wirklichkeit nicht eine diskrete Wellenlänge vorliegt, sondern infolge der hier angewandten Reststrahlenmethode die angegebenen Wellenlängen die Schwerpunkte eines, wenn auch eng begrenzten Bereichs wiedergeben.

Hinter dem zweiten Spalt befindet sich ein Tisch mit einer Wechselvorrichtung für zwei Reflexionen, von denen die eine an einer Reststrahlensubstanz und die andere an einer oberflächenversilberten Glasplatte stattfindet.

Ein dritter Hohlspiegel mit größerem Öffnungsverhältnis, aber dem gleichen Durchmesser wie die beiden anderen, bildet schließlich den Spalt verkleinert auf eine Thermosäule ab, die etwa 20 bestrahlte Lötstellen hatte. Sie bestand aus der bekannten Legierung von Hutchins[1]) (Bi + 3% Sb, Bi + 5% Sn) und hatte einen Widerstand von 20 Ohm. Sie konnte mit verschiedenen Verschlußfenstern versehen werden und hatte außerdem vor diesem Fenster einen mit einer Zaponlackmembran verschlossenen Messingzylinder, der sich als sehr vorteilhaft für eine gute Ruhelage erwies. Von dem Thermoelement führte eine verdrillte Leitung durch den Kessel nach außen zu einem 10ohmigen Zernikegalvanometer, Type Z_e, das auf einer erschütterungsfreien Müllerschen Aufhängung[2]) stand.

Da das Spektrometer größtenteils im Vakuum benutzt wurde, war die Anwendung des Auerstrumpfes nicht möglich. Es wurde zunächst in Anlehnung an eine Arbeit von Badger[3]) ein elektrisch geheiztes Pt-Blech benutzt, daß mit Natronwasserglas und Auerstrumpfmasse bestrichen war. Als strahlende Substanz dient also der Überzug, mit dem das Pt versehen ist. Da dieser Überzug nicht wesentlich bessere Ergebnisse als Pt mit Natronwasserglas allein aufwies, wurde zunächst damit gearbeitet. Der nach der Verdampfung des Wassers verbleibende Rest des Wasserglases ist aber leicht schmelzbar und fließt bei Betriebstemperatur. Als endgültige Fassung wurde dann ein Pt-Blech benutzt, das im glühenden Zustand mittels eines Hartglasstabes mit einem Hartglasüberzug versehen wurde. Dieser Überzug verhält sich in bezug auf seine Strahlungsintensität wie das Wasserglas, fließt aber nicht so leicht wie dieses.

Diese Strahlungsquelle wurde mit dem Auerbrenner verglichen, und folgende Tabelle zeigt das Resultat:

Wellenlängenbereich	Ausschlag beim	
	Hartglasstrahler mm	Auerbrenner mm
1 μ — 8 μ	80	37
1 μ — 3 μ	45	18
> 40 μ	0,2	0,45
$\lambda = 32$ μ	46	94

Der Hartglasstrahler ist also bei Betriebstemperatur erheblich reicher an kurzwelliger Strahlung und emittiert bei langen Wellenlängen nur die Hälfte von dem, was der Auerbrenner strahlt. Man kann es natürlich

[1]) Hutchins, Sill. Journ. **48**, 226.
[2]) R. Müller, Ann. d. Phys. (5) **1**, 613ff., 1929.
[3]) M. Badger u. C. H. Cartwright, Phys. Rev. **33**, 693. 1929.

beim Hartglasstrahler durch Erhöhung der Temperatur erreichen, daß er für eine bestimmte Wellenlänge dieselbe Intensität hat wie der Auerbrenner, dann ist aber sein Gehalt an kurzwelliger Strahlung mehrmals so groß wie der des Auerbrenners. Man wird daher das kleinere Übel, in diesem Falle geringe Intensität, dafür aber auch Armut an kurzwelliger Strahlung, der anderen Möglichkeit vorziehen.

Die glühenden Bleche waren in einem Halter aus Spezialstahl befestigt, der besonders hitzebeständig war. Er wurde uns in dankenswerter Weise von der Firma Krupp überlassen.

Die Arbeitstemperatur betrug etwa 800° C. Der dazu nötige Heizbedarf des Strahlers betrug etwa 5 Volt und 15 bis 20 Amp.

Um eine unerwünschte Erwärmung der Umgebung des Strahlers zu verhindern, wurde er mit einem ihn allseitig umgebenden Kühlmantel versehen, der nur nach dem Spalt hin eine hinreichende Öffnung hatte. Die durch diese Öffnung bei größeren Drucken einsetzende Zirkulation der Luft erwies sich als sehr störend für die gute Ruhelage des Thermoelementes. Sie wurde daher mit einer mäßig dicken Zaponlackmembran verschlossen, was eine erhebliche Verbesserung der Ruhelage zur Folge hatte. Der aus einem dicken Kupferzylinder bestehende Kühlmantel wurde durch aufgelötete, von Wasser durchflossene Kupferrohre hinreichend gekühlt.

Alle diese Apparate waren in der vorher angegebenen Weise auf einer Marmorplatte angeordnet und konnten, nachdem sie justiert waren, auf zwei Schienen an der Innenwand des Kessels in diesen hineingeschoben werden. Der Kessel selbst ist 123 cm lang und hat einen lichten Durchmesser von 39 cm, mithin einen Inhalt von etwa 150 Litern. Von den beiden Grundflächen des Kessels ist die eine fest, die andere als Deckel ausgebildet. Der Deckel hat zwei Schaugläser, die mit Gummiringen und je einem Flansch vakuumdicht auf ihm befestigt sind. Die Abdichtung Kessel gegen Deckel erfolgt wiederum durch einen Gummiring, der bis zur Hälfte seiner Höhe in eine Nut am Umfang des Kessels eingelassen ist. Es genügt der atmosphärische Luftdruck zu einer genügend starken Anpressung und Abdichtung. Überdies sind noch vier starke Schrauben zum Anpressen des Kessels an den Deckel vorhanden. Die Kesselwand besitzt sieben Öffnungen, aus denen die verschiedenen Leitungen heraustreten.

Evakuiert wurde der Kessel mit einer Kapselpumpe in Verbindung mit einer rotierenden Molekularpumpe älteren Modells. Die Sauggeschwindigkeit der Ölpumpe allein läßt bei geringeren Drucken erheblich nach, und die Molekularpumpe wirkt also in diesem Bereich als Vorverdichter, so daß bei der Vereinigung beider Pumpen sowohl Grenzvakuum wie Förder-

geschwindigkeit erheblich heraufgesetzt werden. Das Grenzvakuum betrug normalerweise einige Hundertstel mm Hg und wurde nach anderthalb bis zwei Stunden erreicht. Sollte mit Wasserdampf gemessen werden, so wurde dieser durch Öffnung eines Hahnes eingelassen, der die Verbindung des Kessels mit einem Gefäß herstellte, das luftfreies Wasser enthielt. Der Druck des Wasserdampfes bei Vakuum wurde mit einem verkürzten U-Rohrmanometer gemessen. Da stets bei Sättigung gearbeitet wurde, änderte das zusätzliche Einlassen von Luft in den Kessel nichts an dem vorher abgelesenen Druck.

In eingeschobenem Zustand war das Spektrometer noch durch dreifache Blechwände in drei Kammern geteilt, die besonders den Empfängerraum vom Strahlerraum thermisch trennen sollten. Diese sind in der Zeichnung der besseren Übersicht halber teilweise weggelassen.

Mit dieser Apparatur wurden nun Absorptionsmessungen am Wasserdampf in dem Bereich von 30 bis 90 μ durchgeführt.

Zwecks Erzielung einer genügend reinen Strahlung wurde die vom Gitter kommende Strahlung durch einmalige Reflexion an einer Reststrahlenplatte vorzerlegt und durch weitere Absorptionsfilter gereinigt. Der von jeder der vier Reststrahlenplatten selektiv reflektierte Bereich war gerade so groß, daß man mit vier Substanzen den oben erwähnten Bereich von 30 bis 90 μ überstreichen konnte, wobei die einzelnen Reststrahlengebiete sich überlappten. Dies war wegen einer Kontrolle der etwa am Anfang oder am Ende eines Reststrahlengebietes liegenden Absorptionsmaxima von Wichtigkeit.

In den nachfolgenden Absorptionskurven (Fig. 4) wurden als Abszissen die Wellenlängen und als Ordinaten die Logarithmen der Galvanometerausschläge aufgetragen. Es treten bei dieser Art der Darstellung Unterschiede in der Intensität der Absorption besser in Erscheinung. Bis zu Wellenlängen von 75 μ wurden immer die beiden Spektra erster Ordnung gemessen. Die Übereinstimmung zwischen beiden Kurven war stets so gut, daß man zur Darstellung nicht das Mittel der beiden Kurven, sondern die eine oder die andere allein benutzten konnte. Auch die Existenz der teilweise sehr schwachen Minima ist dadurch mit Bestimmtheit festgestellt.

Die Genauigkeit, mit der die einzelnen Punkte einer Kurve festliegen, ist hauptsächlich durch die Unruhe der Verbindung Thermoelement—Galvanometer gegeben. Diese betrug etwa 0,1 mm. Durch mehrfache Wiederholung einer Messung kommt man bis zu 0,05 mm herunter. Zunächst wurde Kurve Nr. 1 (Fig. 4) aufgenommen bei einem Vakuum von 0,25 mm. Sie zeigt ein Gebiet großer Intensität in der Nähe des Reflexionsmaximums

des Aragonits und beginnt an den Seiten bei etwa 32 und 45 μ abzufallen, entsprechend dem sinkenden Reflexionsvermögen des Aragonits.

Die Kurve Nr. 1 (Fig. 4) zeigt keine Einsenkungen, nur etwa bei 35,5 μ ist eine Andeutung eines Minimums vorhanden, das nachher bei der Messung mit Wasserdampf stark hervortritt. Diese kleine Einsenkung hat ihre Ursache im Vorhandensein von Spuren von Wasserdampf, der bei dem relativ schlechten Vakuum von 0,25 mm der Luft beigemengt war.

Kurve Nr. 2 (Fig. 4) wurde bei einem Gesamtdruck von 16 mm aufgenommen. Der Partialdruck des Wasserdampfes betrug 13 mm, was seinem Sättigungsdruck bei der vorliegenden Zimmertemperatur entsprach.

Es wurden zwei starke Absorptionsmaxima bei 35,6 und 40,6 μ gefunden, die fraglos mit den von Rubens gefundenen Werten bei 35,7

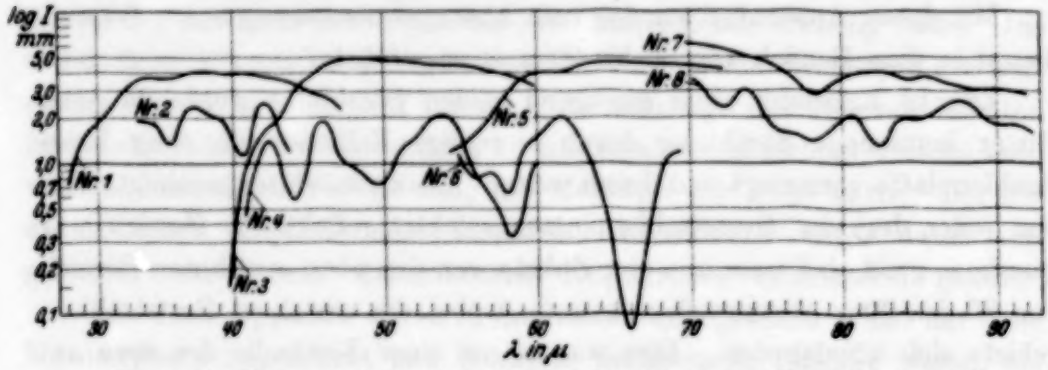


Fig. 4. Die Kurven 1, 3, 5 und 7 zeigen in logarithmischer Skale die Ausschläge des Empfangsinstruments bei evakuierter Apparatur. Die Kurven 2, 4, 6 und 8 geben die entsprechenden Ausschläge bei Füllung der Apparatur mit Wasserdampf (Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur) wieder.

und 40,0 μ zu identifizieren sind. Außerdem sieht man bei ungefähr 38,6 μ ein schwach angedeutetes Minimum, was die Abweichung des Rubensschen Wertes (40,0 μ) von meinem (40,6 μ) erklären könnte; denn die Rubenssche Apparatur hatte eine um etwa 50% größere spektrale Spaltbreite, so daß der Schwerpunkt der mit ihr gemessenen und nicht soweit aufgelösten Absorptionsstelle nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben sein muß.

Das anschließende Gebiet von 41 bis 61 μ zeigt Kurve Nr. 3 in Fig. 4. Die Vorzerlegung wurde durch Reflexion an einer NaCl-Platte und durch ein Rußfilter und eine Platte aus kristallinem Quarz vor dem Thermoelement erreicht. Das Grundspektrum ist frei von Einsenkungen, da die Apparatur zu diesem Zeitpunkt die Erzielung eines Vakuums von 0,03 mm gestattete.

Die darauf folgende Absorptionsmessung wurde bei Atmosphärendruck und gesättigtem Wasserdampf von 13 mm vorgenommen.

Die Messung ist in Kurve 4 wiedergegeben. Sie zeigt starke Absorptionsmaxima bei 44,2, 49,8 und 58,2 μ, die mit den von Rubens gefundenen Werten von 44,1, 49,0 und 57,7 μ übereinstimmen. Außerdem treten noch kleine Minima bei 48,0, 52,0 und 56,3 μ auf. Diese können wieder zur Erklärung der Abweichungen von den Rubenswerten herangezogen werden.

Das Minimum bei 58,2 μ ist durch die Messung im anschließenden KCl-Reststrahlengebiet noch einmal festgelegt und das kleine Minimum bei etwa 56,3 μ, was bei der Kurve Nr. 4 nur schwach angedeutet war, ist hier verhältnismäßig stark ausgeprägt und sichergestellt.

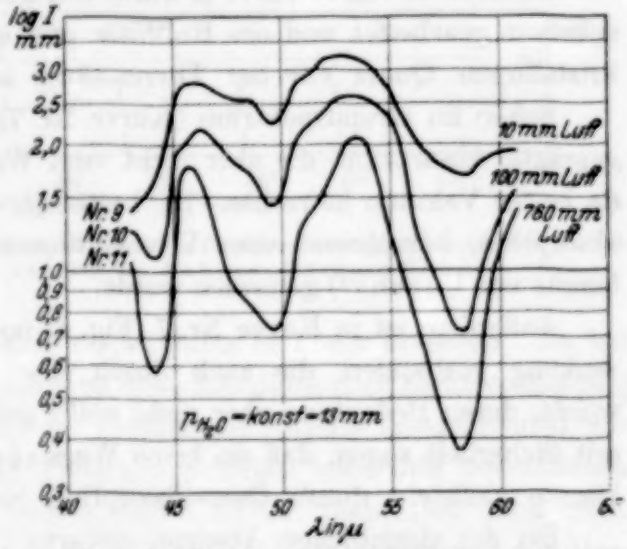


Fig. 5. Die Kurven zeigen in logarithmischer Skale die Ausschläge des Empfangsinstrumentes bei Füllung der Apparatur mit Wasserdampf von 13 mm Druck, und Variation des Druckes des Zusatzgases.

Es zeigte sich bei diesen Absorptionsmessungen die zunächst überraschende Erscheinung, daß, wenn man nur Wasserdampf ohne Luftzusatz in der Apparatur hatte, dann die Absorptionsmaxima nur schwach ausgeprägt waren, und daß mit wachsendem zusätzlichen Luftdruck die Steilheit und Schärfe der Minima zunahm. Ich bringe als Belege die Kurven Nr. 9, 10 und 11 in Fig. 5.

Diese sind alle bei dem gleichen Wasserdampfdruck von 13 mm, aber wachsendem Luftdruck aufgenommen, wie aus der Beschriftung der Kurven hervorgeht.

Die Erscheinung ist so zu erklären, daß bei wachsendem Luftdruck eine Stoßverbreiterung der Absorptionslinien des Wasserdampfes eintritt[1]). Die Linienbreite ohne zusätzlichen Luftdruck ist im Verhältnis zu der spektralen Spaltbreite so gering, daß ein solches Absorptionsmaximum nur ganz schwach wiedergegeben wird.

Es ist hier wohl das erste Mal, das Stoßverbreiterung an den einzelnen Linien eines Rotationsspektrums beobachtet wurde.

---

[1]) H. W. Kussmann, ZS. f. Phys. **48**, 831, 1928.

Im KCl-Reststrahlengebiet (Kurve Nr. 5 und 6 in Fig. 4) wurde mit ganz besonderer Deutlichkeit ein starkes Absorptionsmaximum bei 66,0 μ gemessen, das wiederum im Einklang steht mit dem Rubenswert von 65,7 μ. Außerdem wurde, wie schon erwähnt, das bereits im Steinsalzgebiet vorgefundene Absorptionsmaximum bei 58,2 μ und das kleine Absorptionsmaximum bei 56,3 μ durch diese Messung wiederholt und die Existenz besonders des kleinen Maximums dadurch noch einmal bestätigt.

Im Bereich von 70 bis 91 μ wurde mit Thalliumchlorid als Reststrahlensubstanz gearbeitet und ein Rußfilter und eine 0,8 mm starke Platte aus kristallinem Quarz vor der Thermosäule angewendet.

Schon im Grundspektrum (Kurve Nr. 7) sieht man bei 78 μ eine ausgeprägte Absorption, die aber nicht vom Wasserdampf herrühren konnte, da bestes Vakuum herrschte. Sie bestätigt vielmehr eine selektive Quarzabsorption, herrührend vom Verschlußfenster des Thermoelementes, die bereits von Czerny[1]) gemessen wurde.

Außerdem ist in Kurve Nr. 7 (Fig. 4) noch bei 84,4 μ eine kleine Einsenkung vorhanden, die auch durch eine zweite Messung reproduziert wurde, deren Bedeutung aber nicht völlig geklärt ist. Nur eins kann man mit Sicherheit sagen, daß sie keine Wasserdampfabsorption darstellt. Sie könnte vielleicht durch Quarzabsorption verursacht sein.

Bei der eigentlichen Absorptionskurve (Nr. 8) wurden zwei deutliche Absorptionsmaxima bei 72,4 und 82,4 μ gemessen, von denen das eine wiederum dem Rubenswert von 72,4 μ gleichzusetzen ist.

Das Maximum bei 82,4 μ wurde in der Rubensschen Arbeit nicht gefunden. Außerdem scheint das Absorptionsgebiet des Quarzes von einer benachbarten Wasserdampfabsorptionsstelle überlagert zu sein; bei etwa 75,6 μ ist eine leichte Wasserdampfabsorption angedeutet. Auch bei etwa 85 μ scheint eine geringe Absorption stattzufinden.

Ganz im Gegensatz zu der guten Übereinstimmung der Rubensschen Werte (Fig. 6) mit den hier gemessenen steht die große Abweichung der von Witt veröffentlichten Absorptionsmaxima des Wasserdampfes. Es liegt dies wohl hauptsächlich an der geringen Reinheit der von Witt verwendeten Strahlung; denn er benutzt als einziges Filter für den gesamten Bereich von 50 bis 105 μ nur ein Quarzfilter in Gestalt des Verschlußfensters vor der Thermosäule.

Man erkennt diese Abweichungen sehr gut in Fig. 6. In dieser Zeichnung sind die experimentell gefundenen Linien aus den Arbeiten von Rubens

---

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **53**, 317, 1929.

und von Witt, die bereits mehrfach zitiert wurden, zusammengestellt mit den in dieser Arbeit gefundenen Linien.

Die theoretische Analyse des Rotationsspektrums dürfte keine Schwierigkeit mehr machen, nachdem soeben Mecke und seinen Mitarbeitern[1]) die Analyse des Rotationsschwingungsspektrums des Wasserdampfes gelungen ist. Die dabei gefundenen Grundterme sind identisch mit denen, die

Fig. 6. Gegenüberstellung der experimentell gefundenen Absorptionslinien des Wasserdampfes aus den Arbeiten von Rubens, Witt und Kühne.

bei den Linien des reinen Rotationsspektrums in Frage kommen. Da bei Abschluß der vorliegenden Messungen diese Resultate noch nicht vollständig vorlagen, wurde nur ein vorläufiger Versuch der Analyse unternommen, der zeigte, daß die Messungen im Rotationsspektrum wohl den wesentlichen Teil der intensiveren Linien geben, daß aber die Dispersion noch nicht ausreicht, um die zu erwartenden Linien in allen Fällen getrennt zur Darstellung zu bringen.

Ich möchte am Schluß dieser Arbeit Herrn Professor Dr. Nernst für die bereitwillige Überlassung der Institutsmittel danken und der Deutschen Notgemeinschaft für die Bereitsstellung der Mittel, aus denen der größte Teil der zu dieser Arbeit verwendeten Apparate beschafft wurde.

Ganz besonders bin ich Herrn Professor Dr. Czerny zu Dank verpflichtet, der mir während der Dauer meiner Arbeit stets mit seinem Rat geholfen hat und mich in jeder Beziehung förderte.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **81**, 313, 1933; W. Baumann u. R. Mecke, ebenda S. 445; K. Freudenberg u. R. Mecke, ebenda S. 465.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Budapest.)

Über die 3660 Å-Doppelbande des Kohlendioxydspektrums.

Von **R. Schmid** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juni 1933.)

Durch eine komplexe Struktur und den gut wahrnehmbaren Einfluß des Magnetfeldes lassen sich die rotabschattierten Banden zwischen 3661,5 und 3670,2 Å von den übrigen rotabschattierten CO_2-Banden (über die schon berichtet wurde) unterscheiden. Da im Spektrum keine weiteren Banden von der angegebenen Struktur zu finden sind, scheint die Annahme berechtigt, daß es sich hier um eine wahre Doppelbande mit einem Dublettabstand von 57,2 cm^{-1} handelt. Der sukzessive Linienabstand zeigt, daß (infolge der Symmetrie des Trägers und der fehlenden Kernspine der Sauerstoffatome) jeder zweite Rotationsterm ausgeschieden ist. Der Einfluß des Feldes auf die Bandenlinien ist mit dem Zeemaneffekt der Dublettbande bei 2900 Å verwandt: in beiden Fällen hat man es vorwiegend nur mit Verschiebungen nebst Verbreiterungen zu tun. Sowohl die Rotationsstruktur als auch der Zeemaneffekt lassen das Vorhandensein eines nicht unbedeutenden $\varkappa$-Typ-Dubletts (als eine Folge der Rotation des Kohlenstoffatoms um die Kernverbindungsachse) vermuten. Obwohl eine vollständige Analyse zur Zeit noch nicht durchführbar ist, erscheint die Struktur der $^2\Sigma \leftrightarrow {}^2\Pi$-Bande eines zweiatomigen Moleküls ähnlich.

Vorliegende Arbeit bringt die Fortsetzung zweier vorhergehender Arbeiten, deren Zweck die empirische Erforschung des CO_2-Emissionsspektrums hinsichtlich der Rotationsstruktur und des Zeemaneffektes war. Die Grundlage der Untersuchungen bilden die Aufnahmen der CO_2-Emissionsbanden, die in der dritten Ordnung des Rowlandschen Konkavgitters von 21 Fuß — aufgestellt in *Ryerson Physical Laboratory of the University of Chicago* — durch die Anwendung einer besonderen Art von Hohlkathode und der mit Gleichstrom betriebenen Backschen Entladungsanordnung bei den Magnetfeldern von 15000 und 28200 Gauß (im folgenden mit $\Delta\nu_{norm.} = 0{,}70$ bzw. $\Delta\nu_{norm.} = 1{,}33\ cm^{-1}$ bezeichnet) bei 50stündigen Expositionszeiten gemacht worden sind.

In der Arbeit I[1]) wurde über Banden berichtet, deren Rotationsstruktur sehr einfach erschien. Sie bestanden nur aus P- und R-Zweigen und zeigten einen kaum wahrnehmbaren Effekt des Magnetfeldes.

---

[1]) R. F. Schmid, Phys. Rev. **41**, 732, 1932. Im folgenden als I zitiert.

Den Gegenstand der Arbeit II[1]) bildete eine Bandengruppe bei 2900 Å, die eine ausgesprochene Dublettstruktur mit einem Dublettabstand von ungefähr 162 cm^{-1} und zugleich Zeemaneffekte verschiedener Art aufwies.

Fig. 1 zeigt die zu besprechende Doppelbande ohne ($\Delta\nu_{norm.} = 0$) und mit Magnetfeldern ($\Delta\nu_{norm.} = 0{,}70$ und $1{,}33$), aufgenommen in einer etwa sechsfachen Vergrößerung des dritten Ordnungsbildes mit eingezeichneter

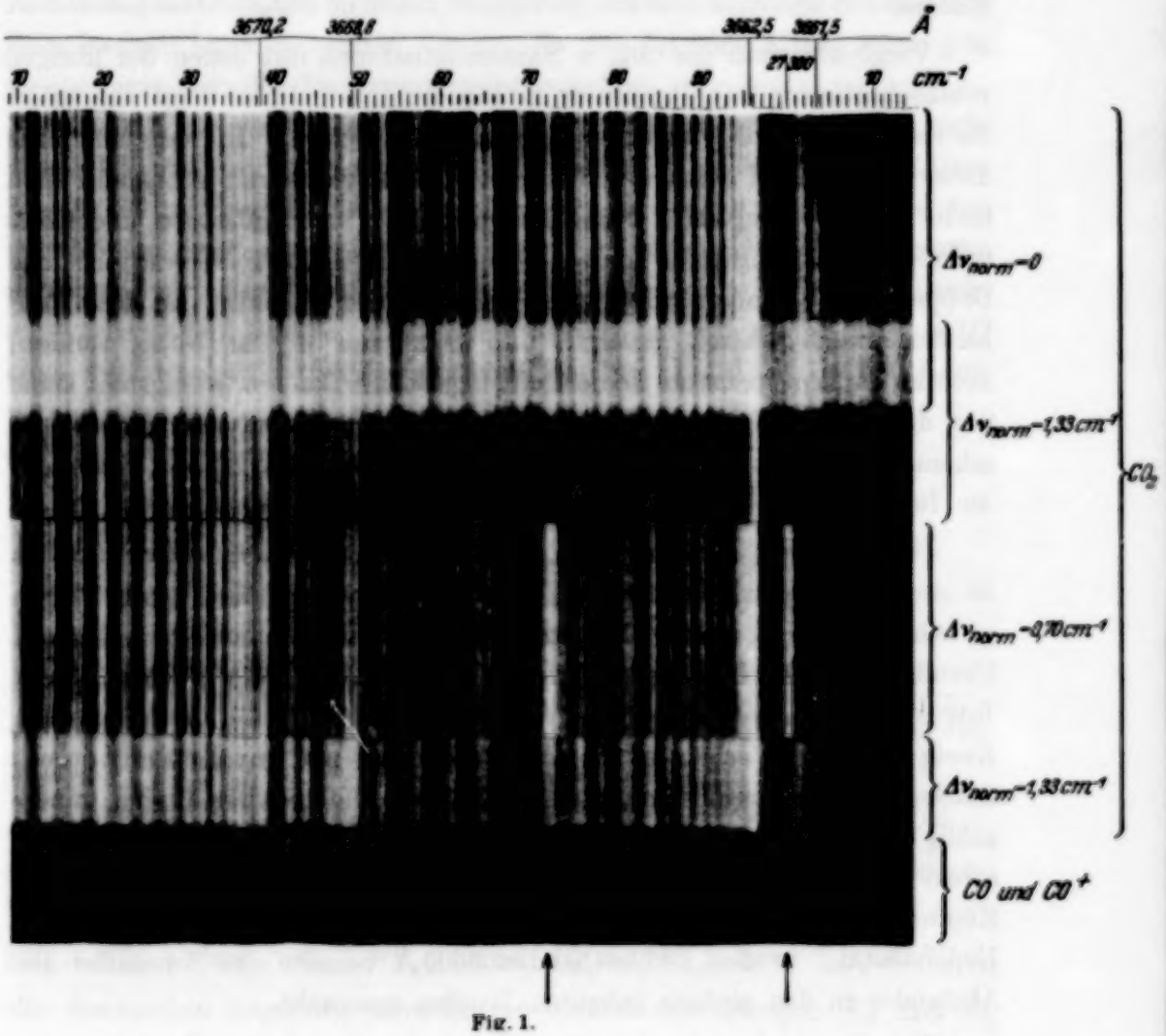


Fig. 1.

Skale der Wellenzahlen. Da das Erscheinen mancher CO- und CO^+-Banden infolge der Dissoziation des Kohlendioxyds während der nötigen starken Expositionen nicht zu vermeiden war, wurde am untersten Rande der Figur eine besondere Aufnahme mitphotographiert, die die letztgenannten Banden sehr stark, das eigentliche CO_2-Spektrum aber nur sehr schwach zeigt.

[1]) R. Schmid, ZS. f. Phys. **83**, 711, 1933. Im folgenden als II zitiert.

Dadurch lassen sich Überlagerungen der CO_2-Linien durch fremde Bandenlinien — die eine falsche Deutung der Stelle und der Intensität verursachen — feststellen. Im Spektrum $\Delta\nu_{norm.} = 0{,}70$ wirken zwei Linien besonders störend; sie wurden unten mit Pfeilen bezeichnet. Das Zeemanspektrum wurde auch auf Polarisation untersucht (Einzelheiten siehe in I), doch es ergab sich kein Unterschied zwischen polarisierten und unpolarisierten Bildern.

Vergleicht man die obigen Bandenaufnahmen mit denen der übrigen rotabschattierten CO_2-Banden (z. B. Fig. 2 und 3 in I), so zeigt sich sofort die viel kompliziertere Struktur der Banden bei 3660 Å. Die Zeemaneffekte dieser Banden sind denen der Bande bei 2900 Å verwandt: in beiden Fällen findet man vorwiegend Verbreiterungen nebst Verschiebungen und keine wahren Aufspaltungen der Linien. Daß es sich in beiden Fällen um wirkliche Doppelbanden handelt, wird außer der ähnlichen Struktur der zwei Teilbanden auch dadurch gestützt, daß nicht nur in der Nähe, sondern auch im ganzen Spektrum keine ähnlich gebauten Banden (wenigstens keine von der gleichen Intensitätsordnung) festzustellen waren. Auf diese Weise scheint dem Abstand der Köpfe 3662,5 und 3670,2 Å (gleich 57,2 cm^{-1}) die besondere Bedeutung des Dublettabstandes zuzukommen.

Das Einreihen der Linien in Zweige stößt auf Schwierigkeiten. Erstens ist nur ein Dublettbandenpaar bekannt, zweitens sind die Überlagerungen zu zahlreich. Man kann wohl in engeren Bereichen Linien finden, die (auf Grund eines gleichmäßigen Verlaufes hinsichtlich ihrer Abstände und Intensitäten) mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu ein und demselben Zweig zu gehören scheinen. Dies läßt sich aber nur unvollständig durchführen: man bekommt immer den Eindruck, daß gewisse Linien „überzählig" sind. Vergleicht man jedoch die Bereiche der Banden 3660 Å, bei denen das Einreihen gelingt (z. B. die Dublettserien gleich hinter den Köpfen usw.), mit Banden des Aufsatzes I, so ergibt es sich, daß der sukzessive Linienabstand in den Dublettbanden 3600 Å beinahe das Zweifache des Abstandes in den einfach gebauten Banden ausmacht.

Wie die zwei vorhergehenden Arbeiten zeigen, sind die Rotationsterme des CO_2-Spektrums mit einem „Λ-ähnlichen" oder „$\varkappa$-Typ"-Dublett behaftet (Näheres siehe bei Mulliken[1])], das dem bei den zweiatomigen Molekültermen bekannten Λ-Typ-Dublett ähnlich ist und wahrscheinlich von der Rotation des Kohlenstoffatoms um die Kernverbindungsachse herrührt. Ferner ist infolge der Symmetrie des Trägers

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **42**, 364, 1932.

und der fehlenden Kernspine der Sauerstoffatome zu erwarten, daß die geraden oder die ungeraden Serien der Rotationsterme ausfallen. In den einfach gebauten CO_2-Banden scheint die eine Komponente des $\varkappa$-Dubletts ausgeschieden zu sein, wodurch eine jede Rotationsquantenzahl nur mit einer Linie vertreten ist, die aber alternierend verschoben erscheint (Staggering). In der Dublettbande 2900 Å ist bei größeren Rotationsquantenzahlen nicht nur Staggering, sondern auch eine Schwächung jeder zweiten Linie vorhanden. In den Banden bei 3660 Å fällt schon jede zweite Linie aus; die Staggering bleibt bestehen.

Obwohl die vorhandenen Daten für eine vollständige Analyse nicht ausreichen, läßt es sich doch feststellen, daß mehr als zwei Zweige (deren Linien bei größeren Rotationsquantenzahlen als Dublette erscheinen) von den Köpfen gegen die kleineren Wellenzahlen fortschreiten. Würde man sich über einige Komplikationen einfach hinwegsetzen, so dürften vielleicht die vorliegenden Banden nach dem Muster des Übergangs $^2\Sigma \leftrightarrow {}^2\Pi$ eines zweiatomigen Moleküls behandelt werden. Die Deutung der Köpfe würde etwa die folgende sein:

λ Å	ν cm^{-1}	Intensität	Zweiatomiger Typ
3661,5	27 303,7	sehr schwach	${}^{S}R_{12}$
3662,5	27 295,8	stark	$(R_2 + {}^{R}Q_{21})$
3668,8	27 249,2	schwach	R_1
3670,2	27 238,0	stark	$(Q_1 + {}^{Q}R_{12})$

die in Einklang mit der üblichen Intensitätsfolge der zweiatomigen Bandenköpfe

Doppelzweig-Int. > einfache Hauptzweig-Int. > Satellitenzweig-Int.

stünde. Die starken Linien, die in den Köpfen 3662,5 und 3670,2 endigen, würden den Zweigen

$(R_2 + {}^{R}Q_{21})$ bzw. $(Q_2 + {}^{Q}P_{21})$ und $(Q_1 + {}^{Q}R_{12})$ bzw. $(P_1 + {}^{P}Q_{21})$,

die dazwischen liegenden schwächeren Linien den Zweigen P_2 und R_1 entsprechen. Das wichtigste Argument für diese Deutung ist das Vorhandensein der schwachen Köpfe bei 3661,5 und 3668,8 Å. Es mag hier bemerkt werden, daß auch in der Nachbarschaft der einfachen Bandenköpfe in I immer schwächere Köpfe zu finden sind. Den Zusammenhang der starken und schwachen Banden konnte man jedoch bisher nicht erklären [Näheres siehe bei Smyth[1])]. Würde man sich auch im vorliegenden Falle über das

[1]) H. D. Smyth, Phys. Rev. **38**, 2000, 1931.

Vorhandensein der schwächeren Köpfe mit der üblichen Begründung hinwegsetzen, daß diese den „höheren Schwingungszuständen" angehören, so könnte eine $^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$- fast so gut wie eine $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$-Deutung scheinen. Dann hätten wir eine Struktur, die der der Dublettbande 2900 Å ähnlich wäre. So würden die Köpfe 3662,5 bzw. 3670,2 Å den Zweigen R_1 bzw. R_2 entsprechen, die selbst aus Dublettlinien bestünden. Die P-Linien, die in der Nähe der Köpfe zwischen den R-Linien zu sehen sind, könnten in einem gewissen Abstande von den Köpfen schon stark genug sein, um — nach der Kreuzung mit den R-Linien — die Rolle der „starken" Zweige in $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$ zu übernehmen. Man sieht an der Figur, daß diese schwächeren Linien, die in der Nähe der Köpfe noch einfach waren, später in Dublette aufspalten. Die ziemliche Verwirrung der Linien in der Bandenmitte scheint dem Perturbationsbereich bei mittleren Rotationsquantenzahlen der Doppelbande 2900 Å zu entsprechen. Die weiteren schwächeren Linien, die sich nicht mehr in die vier Zweige der Deutung $^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ einreihen lassen, könnten vielleicht den analogen R_4-Zweigen der Bande 2900 Å angemessen sein.

Eine Entscheidung wird auch durch den Zeemaneffekt nicht gebracht. Im Falle der $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$-Deutung sollte sich der $^2\Sigma$-Term im Magnetfelde in ein Dublett mit dem Abstand $2\,\Delta\nu_{\text{norm.}}$ spalten. Man würde erwarten, daß jede Linie ungefähr dasselbe Aufspaltungsbild zeige. In der Tat findet man aber keine Dublette, sondern bloß Verschiebungen von der Größenordnung $\Delta\nu_{\text{norm.}}/2$ bis $\Delta\nu_{\text{norm.}}$. Auf Grund des $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$-Ansatzes könnten Verschiebungen nur dann verständlich werden, wenn man eine starke Asymmetrie der Zeemankomponente (etwa die eine eng, daher verhältnismäßig intensiv, die andere sehr breit, daher schwach und verwaschen) annähme. Diese Möglichkeit wurde durch die Anwesenheit des ϱ-Typ-Dubletts in den $^2\Sigma$-Termen des zweiatomigen Moleküls OH bewiesen[1]), so daß sie für das Vorhandensein des $\varkappa$-Dubletts auch für mehratomige Dublettspektren keinesfalls ausgeschlossen erscheint. Dieselbe Erklärung fügt sich natürlich auch dem Ansatz $^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$, nicht nur für die Bande bei 3660 Å, sondern auch für die bei 2900 Å.

Wie die Figur zeigt, sind die Linien der kurzwelligeren Bande durch das Magnetfeld stärker beeinflußt. Dies gilt nicht nur für Linien mit größeren Rotationsquantenzahlen, sondern vor allem auch für Linien, die unmittelbar vor dem Kopfe 3662,5 Å zu sehen sind. Man findet, daß diese Linien durch das Feld um so mehr nach Rot verschoben sind, je näher sie dem Kopf sind.

---

[1]) G. M. Almy, Phys. Rev. **35**, 1495, 1930.

Am Bilde $\Delta\nu_{norm.} = 1{,}33$ sieht man vor dem Kopfe 3662,5 Å eine gut wahrnehmbare Lücke (die natürlich noch mit verschwommenen, wahrscheinlich vom Kopfe zurückkehrenden Linien ausgefüllt sein mag), also eine Folge dieser Rotverschiebung. Für den Kopf 3670,2 Å ist dies nicht der Fall. Es sei hier an die „stark gebliebenen" *R*-Linien der Bande 2900 Å erinnert, die — obwohl ihre Verschiebungen mit der Rotationsquantenzahl nicht so rasch variierten — auch nach Rot verschoben sind. Man möge aber nicht vergessen, daß während die Köpfe in der Bande 2900 Å erst bei sehr hohen Rotationsquantenzahlen vorkamen, die Linien, die im vorliegenden Falle die Köpfe bilden — den einfachen CO_2-Banden ähnlich — sehr wahrscheinlich zu keinem größeren Zahlenwerte als 15 gehören. Auch im vorliegenden Falle scheint die Zeemanverschiebung der Linien, die vom Kopfe weiter entfernt sind, näherungsweise konstant zu sein. Wenn wir die An-

Tabelle.

Wellenzahlen der Bandenlinien in der Reihenfolge der Wellenlängen.

Die Intensitätsangaben (*s* = stark, *w* = schwach, *ww* = sehr schwach, usw.) beziehen sich immer auf die betreffende Stelle. Die mit einem × versehenen Stellen sind mit diffusen, nicht meßbaren Linien überdeckt; *d* bedeutet diffuse Linie. Klammer) bedeutet dicke Linien, Klammer } faßt solche Liniengruppen zusammen, die auch in der Figur sehr eng gelagert sind.

Kopf?	27 303,65	*w*	27 287,06	*w w*	27 270,18 *w*
	303,17	*w*	286,25	*s*	269,52 *w w*
	303,23	*w*	285,75	*s*	269,06 *w*
	301,84	*w*	285,02	*w w*	268,53 *w—s*
	301,35	*s s s*	284,01	*s s*	267,98 *s*
	300,89	*w w*	283,51	*s*	267,11) *d w*
	299,86	*w*	282,81	*w w*	266,85) *d w*
	298,78	*w*	282,51	*w w w*	266,12 *d w*
	298,39	*w*	281,59) *d w*		265,38 *w w w*
	297,53	*w*	281,39) *d w*		264,80 *s s*
	296,92	*w*	280,87	*s*	264,18 *w*
	296,28	*w*	280,45	*w*	263,58 *s*
Kopf	295,77	*s s s*	279,85	*w w*	263,15 *d s*
	295,39	*s*	279,16	*w*	262,64 *w w*
	294,73	*s*	278,60	*w*	261,70 *w w w*
	293,92	*s*	278,02) *d s*		260,83 *s*
	292,97	*s*	277,60) *d s*		260,06 *w*
	292,68	*s*	276,34	*s*	259,29 *s*
	291,64	*s*	275,61	*s s*	258,31 *w w*
	291,27	*s*	274,91	*s*	257,65 *w w w w*
	290,69	*w w*	274,17	*w w*	256,85 *s*
	290,15	*s*	273,41	*s*	256,27) *d s*
	289,67	*s s*	272,85	*w w w*	255,73) *d s*
	289,37	*s*	272,23	*w w*	255,10 *w*
	288,31	*s s*	271,55	*d s s*	254,42 *w*
	287,83	*s*	270,79	*w w*	254,20 *d w w*

27 252,48 *w*	27 237,25 *s*	27 220,73 *w w*
252,10 *s s d*	236,49 *s*	220,41 *w w*
251,76 *w*	236,00 *w*	219,75 *w w w*
251,18 *w w*	235,32 *d s*	219,19 *s*
250,60 *s*	×	×
250,09 *w*	234,13 *d s*	218,64 *s s*
Kopf? 249,17 *s s*	233,75 *w*	×
×	232,71 *s*	217,89 *w w*
247,98 *s s*	232,24 *w*	217,11 *w—s*
247,43 *w*	231,55 *w w*	216,37 *s*
246,84 *w*	230,81 *s s*	215,56 *s*
246,25 *s*	230,20 *s*	215,00 *w—s*
245,60 *w*	229,39 *s*	214,07 *d s*
244,86 *w*	229,02 *s*	213,29 *w w w*
244,11 *w*	228,40 *w*	212,98 *s*
243,75 *w*	227,53 *s*	×
243,08 *s*	227,10 *s s*	212,60 *d*
242,33 *w w*	226,72 *s*	×
241,79 *s—w*	226,07 *w*	212,00 *s*
241,17 *s*	225,58 *w*	211,58 *w*
240,79 *d w*	225,02 *w*	210,95 *w*
240,38 *d w*	224,27 *s s*	209,95 *w*
239,11 *d s*	223,68 *w w w*	209,34 *w*
238,50 *d s*	223,05 *w w*	208,53 *d w*
238,25 *d s*	222,28 *w*	208,24 *d w*
Kopf 238,02 *s s*	221,57 *w*	207,40 *w*
×	221,19 *w w*	

Kopf des nächsten Bandes 27 207,05 *s s s*.

nahme machen — die schon in II für die Bande 2900 Å herangezogen wurde —, daß das $\varkappa$-Typ-Dublett im CO_2 (wie auch das Λ-Typ-Dublett eines zweiatomigen Moleküls) in den $^2\Pi_{1/2}$-Termen größer sei als in $^2\Pi_{3/2}$, so spricht die größere Beeinflußbarkeit des gegen Violett gelegenen Bandes [ganz nach dem Muster der 7000 Å-CaH-Bande[1])] für die Deutung:

Köpfe 3661,5 und 3662,5 Å . . . . . $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ oder $^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Pi_{1/2}$
Köpfe 3668,8 und 3670,2 Å . . . . . $^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ oder $^2\Pi_{3/2} \to {}^2\Pi_{3/2}$

Hinsichtlich des Trägers soll noch etwas bemerkt werden. Das Vorhandensein der Dublettbanden spricht für einen Träger mit ungerader Elektronenzahl, also für CO_2^+. Die Dublettkomponenten $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ sind durch die Verschiedenheit ihrer Zeemaneffekte unterschieden, die wir oben auf die Annahme des verschieden großen $\varkappa$-Dubletts zurückführten. Hier sollte man daran erinnern, daß auch von den einfachen CO_2-Banden die stärksten, nämlich die *a*)- und *c*)-Serien von Smyth[2]) immer in einem Abstande von ungefähr 65 cm^{-1} gepaart vorkommen. Den einzigen Unter-

[1]) W. W. Watson, Phys. Rev. **39**, 278, 1932.
[2]) l. c.

schied zwischen *a*)- und *c*)-Banden bildet die verschiedene Größe des Staggering, die wieder als ein Effekt des verschieden großen $\varkappa$-Dubletts gedeutet wurde (siehe I). Hinsichtlich des $\varkappa$-Dubletts scheint also kein prinzipieller Unterschied zwischen den Dublettbanden 2900 Å oder 3660 Å oder den Paaren *a*) — *c*) zu bestehen. Da alle diese CO_2-Banden im Emissionsspektrum des Kohlendioxyds immer gleichzeitig vorkommen, scheint es unberechtigt zu sein, zwei verschiedene Träger, etwa CO_2 für alle einfachen Banden, Serien *a*) und *c*) usw. und CO_2^+ für Dublettbanden 3660 und 2900 Å anzunehmen. Für CO_2^+ sprechen die Dublette allein, dagegen für CO_2 die Anregungsbedingungen und andere Gründe von Smyth[1]). Man ist nun vor die Frage gestellt, ob Dublette angegebener Art etwa keine Elektronendublette, sondern vielleicht Resonanzdublette seien? Daß Resonanzdublette im CO_2-Spektrum große Rollen spielen, ist aus dem Ramaneffekt und aus den Infrarotbanden ersichtlich[2]). Diese Möglichkeit auch für das Emissionsspektrum zu prüfen, wäre die Aufgabe der Theorie. Solange die Wirkung des $\varkappa$-Dubletts auf die Elektronenterme auch von theoretischer Seite nicht geklärt ist und die Abweichungen von der zweiatomigen Zweigformel, Zeemaneffekt usw. nicht berechnet werden können, scheint der quantitative Vergleich der empirischen Daten des CO_2 mit solchen Formeln nicht zweckmäßig zu sein, die nur für zweiatomige Moleküle abgeleitet worden sind. Deshalb wurden die Messungsergebnisse der Bandenlinien nur in der Reihenfolge der Wellenlängen, ohne Einordnung in Zweige angegeben. Mit Hilfe der Intensitätsmerkmale usw. und der Skale würde man sich in der Figur wohl zurechtfinden.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im *Ryerson Physical Laboratory University of Chicago* unter der Leitung des Herrn Professor Robert S. Mulliken ausgeführt. Die Auswertung der Platten usw. erfolgte im *Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest*, welches einen Teil seiner Ausrüstung dem *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Szèchenyi Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Professor B. Pogány steht.

[1]) H. D. Smyth, Phys. Rev. **39**, 380, 1932.
[2]) A. Adel u. D. M. Dennison, Phys. Rev. **43**, 716, 1933.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Positive Säule im Hittorfschen Dunkelraum.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1933.)

Wird die Anode einer Glimmentladung unmittelbar über einer großen ebenen Kathode angebracht, so müssen die Elektronen aus dem Glimmlicht durch den Fallraum hindurch zurückströmen, um zur Anode zu gelangen. Dabei bildet sich bei genügend dickem Fallraum in ihm eine eigentümlich geformte, leuchtende positive Säule aus, die näher untersucht wird.

Eine leuchtende positive Säule entsteht bei einer Gasentladung, wenn der Entladungsbahn so viele Elektronen und positive Ionen entzogen werden, daß die übrigbleibenden Elektronen auf die Anregungsgeschwindigkeit kommen. Dieses kann durch Abwanderung der Träger an eine Wand geschehen, an der sie neutralisiert werden, wie es bei Entladungsröhren bekannt ist. Die Verarmung kann auch im freien Raum zustandekommen, wenn die Stromstärke der Entladung sehr gering ist, ein Fall, der als positive Raumsäule beschrieben ist[1]).

Ein dritter typischer Fall einer positiven Säule durch Trägerverarmung liegt vor, wenn in einer Glimmentladung von so geringem Gasdruck, daß der Hittorfsche Dunkelraum eine große Dicke hat, die Anode unmittelbar über der Kathode angebracht wird. Dann muß die Strömung vom negativen Glimmlicht aus rückwärts durch den Hittorfschen Dunkelraum hindurch zur Anode fließen. Es erschien von Interesse, zu untersuchen, welche Erscheinungen sich in diesem Falle ausbilden.

Um trotz der großen Fallraumdicken nicht zu kleine Stromstärken zu erhalten, wurde ein sehr großer Rezipient von 40 cm Durchmesser und 50 cm Höhe benutzt, bei dem die gesamte Grundplatte als Kathode diente. Die Anode war, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, eine flache, mit Glas hinterlegte Scheibe von 1 oder 2 cm Durchmesser, die sich in 1,5 cm Höhe über der Grundplatte befand. In dem negativen Glimmlicht oberhalb des Fallraumes, das bei den geringen Gasdrucken und hohen Spannungen den gesamten Rezipienten erfüllte, war eine Eisenscheibe von 4 cm Durchmesser als Sonde angeordnet. Die Spannung zwischen ihr und der Anode kann mit genügender Genauigkeit als Spannung der positiven Säule angesehen werden.

[1]) A. Güntherschulze u. H. Schnitger, ZS. f. Phys. **77**, 333, 1932.

Fig. 1 gibt die gesamte Entladung wieder. Das negative, den gesamten Rezipienten oben erfüllende Glimmlicht ist über der Anode nach unten gezogen und geht in die kurze positive Säule über, die auf der Anode aufsitzt.

Gemessen wurden der Kathodenfall, die Fallraumdicke, die Höhe der leuchtenden positiven Säule und ihre Spannung. Bei den weiteren Ver-

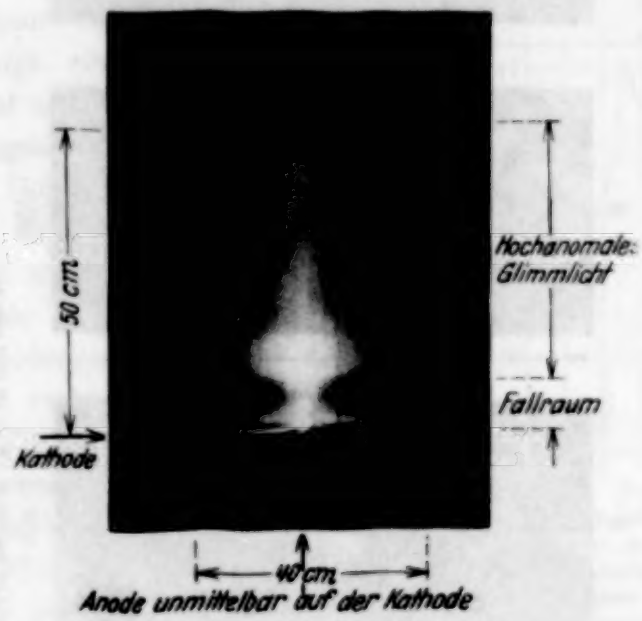


Fig. 1. Gesamtansicht der Glimmentladung.

suchen wurde nur die positive Säule, und zwar schräg von oben photographiert, weil der Wulst der Rezipientenglocke eine genau horizontale Aufnahme nicht zuließ.

1. Bunter Wasserstoff. Fig. 2 zeigt die Entwicklung der positiven Säule. Die dabei beobachteten Farben sind die im Beginn einer positiven Säule in Wasserstoff üblichen: olivgrün, tiefblau, rosa, weißlich rosa.

Tabelle 1.

Druck Tor	D cm	L cm	U_k Volt	U_s Volt	i mA	Aufnahme
0,109	5,5	2,0	1000	29,4	25	a
0,0746	7,5	3,3	1510	40	25	b
0,0542	9,5	4,3	1950	40,8	25	c
0,0404	11,0	6,3	2300	50,0	25	d
0,0252	13,0	7,0	2440	72,0	25	e

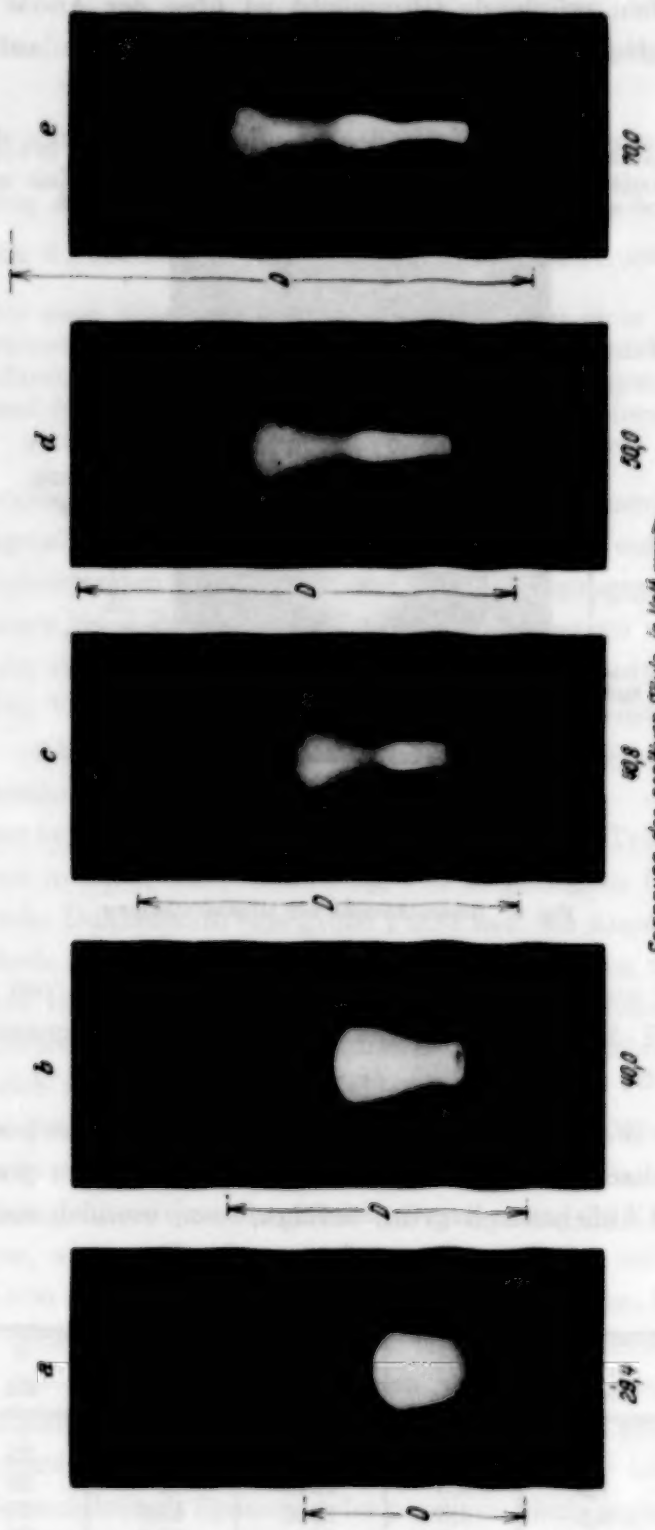


Fig. 2. Bunter Wasserstoff.
Ausbildung der positiven Säule bei steigender Dicke D des Fallraumes.
Durchmesser der Anode 2 cm.

Tabelle 1 enthält den Zusammenhang zwischen den zusammengehörigen Daten. Dabei ist D die Dicke des Fallraumes, L die Höhe der Säule, U_k der Kathodenfall, U_s die Spannung der Säule.

Die genaue Durchmessung des Zusammenhanges zwischen Länge und Spannung der positiven Säule führt zur Kurve der Fig. 3, wonach die Spannung der positiven Säule zunächst ansteigt, ein Maximum durchläuft, wieder abnimmt und dann beschleunigt steigt, bis Schwingungen einsetzen und die Säule diffus wird. Der fallende Teil der Kurve liegt zwischen den Aufnahmen *b* und *c* der Fig. 1. Er ist mit der Umbildung der einheitlichen Säule der Aufnahme *b* in die beiden aufeinandergesetzten Teile der Aufnahme *c* und *d* verbunden. Das Zusammenlaufen der Elektronen zu einer Art Brennpunkt im oberen Teil der Säule ist in Aufnahme *c* bis *e* gut zu erkennen.

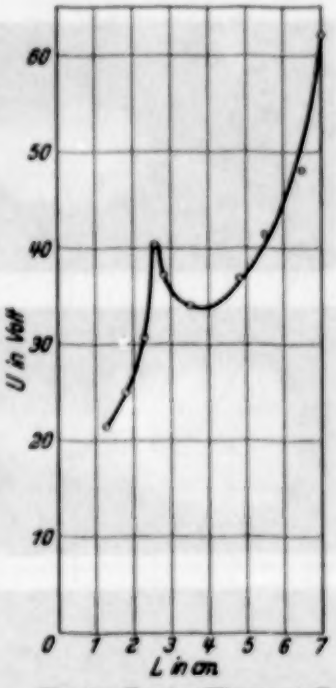


Fig. 3. Bunter Wasserstoff. Spannung U der positiven Säule in Abhängigkeit von ihrer Länge L bei steigendem Kathodenfall und abnehmendem Druck.

Wenn die Säule sich auszubilden beginnt, bedeckt sie die ganze Anode. Je länger sie wird, um so mehr zieht sich ihr unterer Teil zusammen. In Fig. 2, Aufnahme *e* sitzt sie mit einem Durchmesser von 0,7 cm auf der Anode von 2 cm Durchmesser auf.

II. Die übrigen Gase. Fig. 4 gibt einen allgemeinen Überblick über die positiven Säulen der übrigen Gase, Fig. 5 und 6 den Zusammenhang

Tabelle 2.

Länge der positiven Säule cm	He	Ne	Ar	N_2	O_2
1,5	weißlich mit schwachem Saum		diffuser blaugrüner Saum um rosa Kern	rosa; gelber Saum	weißlich
3,5		gelber Sockel, darüber rötlich mit dickem blauen Saum			

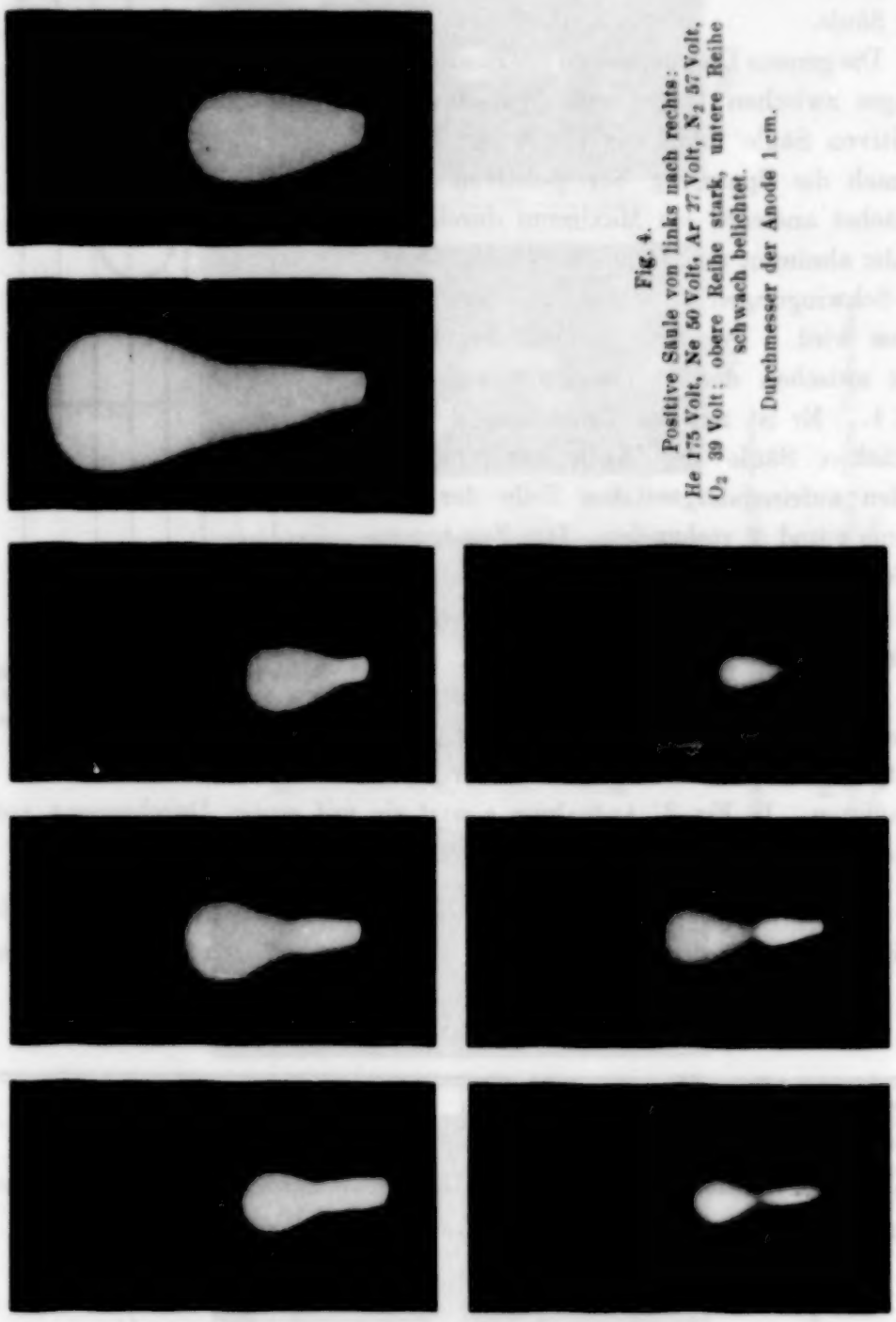


Fig. 4.
Positive Säule von links nach rechts:
He 175 Volt, Ne 50 Volt, Ar 27 Volt, N_2 57 Volt,
O_2 39 Volt; obere Reihe stark, untere Reihe
schwach belichtet.
Durchmesser der Anode 1 cm.

zwischen Höhe der positiven Säule und ihrer Spannung. Ferner gibt Tabelle 2 die Farben bei den angegebenen Säulenlängen. Die Stromstärke war überall 25 mA.

Die Unterschiede zwischen den Säulen der verschiedenen Gase sind sehr groß. Auf der einen Seite benötigt die positive He-Säule bei nur 3 cm Länge 175 Volt, auf der anderen die positive N_2-Säule bei 5,5 cm Länge

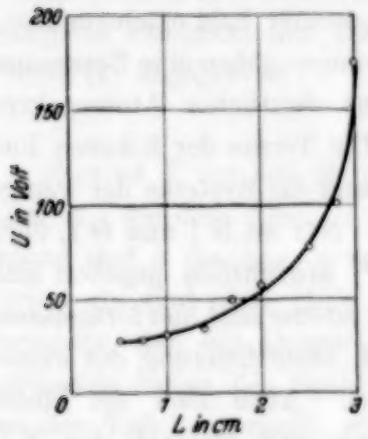


Fig. 5. Helium.
Spannung U der positiven Säule in Abhängigkeit von ihrer Länge L bei steigendem Kathodenfall und abnehmendem Druck.

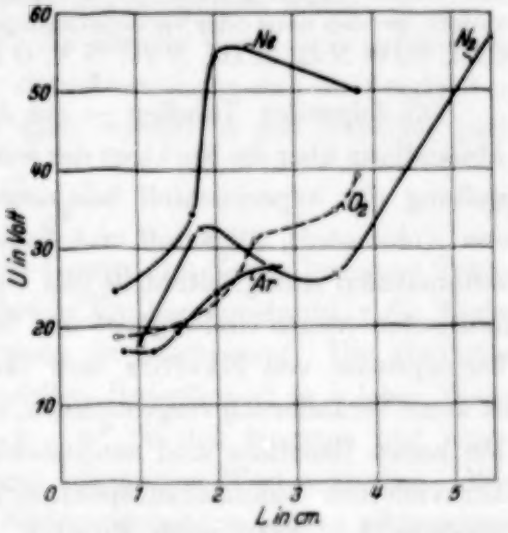


Fig. 6. Neon, Argon, Sauerstoff, Stickstoff
Spannung U der positiven Säule in Abhängigkeit von ihrer Länge L bei steigendem Kathodenfall und abnehmendem Druck.

nur 57,0 Volt. Zum Teil rührt das daher, daß die positive Säule des He bei der Anregungsspannung von 20,5 Volt erst viel später zum Leuchten kommt, als die des N_2 bei 7,5 Volt Anregungsspannung, zum anderen Teile daher, daß bei 24,5 Volt Ionisierungsspannung des He eine viel größere Feldstärke in der positiven Säule zum Ersatz der aus ihr wegdiffundierenden Elektronen und positiven Ionen nötig ist, als beim N_2 mit nur 17 Volt Ionisierungsspannung. Die anderen Gase liegen dazwischen.

Herrn Dr. Siedler, I.-G. Farben, möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der Edelgase bestens danken.

Termtabellen zu den Atomspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

Von **Bengt Edlén** in Upsala.

(Eingegangen am 1. Juni 1933.)

Auf Grund experimenteller Untersuchungen, besonders im extremen Ultraviolett, werden neue oder vervollständigte Termtabellen zu den Spektren C I, C II, C III, C IV, N II, N III, N IV, N V, O II, O III, O IV, O V und O VI gegeben.

Die folgenden Tabellen — ein Auszug aus einer bald erscheinenden[1]) Abhandlung über die Spektren der leichten Atome — geben eine Zusammenstellung der experimentell bestimmten Terme sämtlicher Atomspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Die Terme der höheren Ionisationsstufen sind größtenteils neu bestimmt, und die Systeme der weniger ionisierten Atome sind ergänzt und berichtigt. Nur an N I und O I, deren Termsysteme von Ekefors und Hopfield[2]) ausführlich gegeben sind, ist keine Veränderung vorgenommen, und ihre Systeme sind hier fortgelassen. Die neuen Resultate sind hauptsächlich durch Identifizierung der extrem ultravioletten Vakuumfunkspektren[3]) erhalten. Auch sind die Linientabellen ($\lambda > 2000$) nach Fowler, Freeman und Mihul[4]) für N II, N III, O II und O III ausgenutzt. Der Beweis und die vollständige Beschreibung der Termbestimmungen werden in der genannten Abhandlung gegeben, weshalb hier nur eine ganz kurze Erläuterung der Tabellen folgt.

Es sind in den Tabellen fünf verschiedene Spektraltypen vertreten, welche den Konfigurationen von ein bis fünf Valenzelektronen entsprechen. Eine einheitliche und einfache Aufstellung und Bezeichnung ist folgendermaßen durchgeführt. Alle Terme, die durch Abtrennung eines definierten Leuchtelektrons entstanden sind, werden in Gruppen mit gemeinsamem Grenzterm zusammengestellt und mit den Russell-Saunderschen Termsymbolen nebst der Bahn des Leuchtelektrons bezeichnet. Terme verschiedener Multiplizität sind in getrennten Tabellen aufgeführt, wodurch eine Multiplizitätsbezeichnung an den Symbolen überflüssig wird. Solche Terme, wo sämtliche Valenzelektronen in der *L*-Schale geblieben sind, „zweiquantige" Terme, werden an die Spitze jeder Tabelle mit Angabe der vollständigen Elektronenkonfiguration gestellt.

---

[1]) In Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis.

[2]) Siehe Literaturverzeichnis [13], [20].

[3]) Die extrem ultravioletten Linientabellen von C, N und O sind gleichzeitig an diese Zeitschrift gesandt.

[4]) [14], [16], [21], [23], [24].

Sämtliche Terme desselben Spektrums sind auf dieselbe Grenze, nämlich den Grundterm des vorhergehenden Spektrums, bezogen, um unmittelbar vergleichbar zu werden. Interkombinationen waren zwischen dem Singulett- und dem Triplettsystem in C I, N II, O III und zwischen dem Dublett- und dem Quartettsystem in O II gefunden. Alle anderen Systeme verschiedener Multiplizität sind nur so genau miteinander verbunden, als sich die Grenzen der Termserien bestimmen lassen.

Die effektiven Quantenzahlen, n^*, die für alle Terme mit definiertem Leuchtelektron und Atomrumpf eine charakteristische und zu Vergleichen geeignete Funktion des Termwertes sind, werden in den Tabellen nach Formel (1) angegeben:

$$T = R_M \left(\frac{z-a}{n^*}\right)^2. \tag{1}$$

Hier ist T der auf die tatsächliche Grenze des Terms bezogene Termwert, R_M die dem Element entsprechende Rydbergkonstante, z die Kernladung und a die Anzahl von Elektronen im Atomrumpf. Die absoluten Termwerte sind ohne Hilfe einer speziellen Serienformel in solcher Weise bestimmt, daß die Quantendefekte, $n - n^*$, in den längsten und regelmäßigsten Serien des Spektrums einem konstanten Wert zustreben. Wie aus den Tabellen erhellt, geben die Elektronenbahnen nd im allgemeinen die zur Grenzbestimmung geeignetsten Serien.

Tabelle 26 gibt die vom Grundzustand des neutralen Atoms gerechneten Energiewerte (in cm^{-1}) sämtlicher „zweiquantigen" Terme der Elemente Li bis O[1]). Für die Grundterme sind auch die mit dem Faktor $1{,}2336 \cdot 10^{-4}$ berechneten Voltzahlen angeführt. Die Zahlen bedeuten also die totale zum Erregen des fraglichen Terms nötige Energie. Zum Beispiel sind für vollständige Ionisation der L-Schale von Sauerstoff 430,863 Elektronenvolt erforderlich.

In Tabelle 27 sind schließlich die Ionisationspotentiale sämtlicher Spektren der acht ersten Atome zusammengestellt. Die wasserstoffähnlichen Grundterme sind nach (2) und die heliumähnlichen nach der von Egil A. Hylleraas[2]) quantenmechanisch hergeleiteten Formel (3) berechnet worden:

$$1s^2 S_{1/2} = R_M (z^2 + 1{,}326 \cdot 10^{-5} z^4), \tag{2}$$

$$1s^2\,{}^1S_0 = R_M \left(z^2 - \frac{5}{4} z + 0{,}31488 - 0{,}01752 \cdot \frac{1}{z} + 0{,}00548 \cdot \frac{1}{z^2}\right). \tag{3}$$

Die Summe einer Spalte entspricht der zum vollständigen Entfernen aller Elektronen nötigen Energie, wenn man vom Grundzustand des neutralen Atoms ausgeht.

[1]) Die Terme von Be und B nach [1], [2], [3], [4].

[2]) Egil A. Hylleraas, Die Grundlagen der Quantenmechanik. Oslo 1932. Vid.-Akad. Skr. I. M.-N. Kl. 1932, Nr. 6.

Tabelle 1. C IV, Dublette.

Grenze: $1\,s^2\,{}^1S_0\,(=0)$.

$2\,s\,S$	520177,8		1,83719	$3\,d\,D_2$	195297,6	10,7	
$3\,s\,S$	217329,9		2,84228	D_3	195286,9		2,99841
$4\,s\,S$	118831,1		3,84581	$4\,d\,D_2$	109844,0	4,4	
$5\,s\,S$	74811,7		4,84443	D_3	109839,6		3,99804
$6\,s\,S$	51413		5,8437	$5\,d\,D_3$	70290,4	[2,2]	4,99782
$7\,s\,S$	37519		6,8406	$6\,d\,D$	48810		5,9975
				$7\,d\,D$	35869		6,9962
$2\,p\,P_1$	455693,6	107,1					
P_2	455586,5		1,96310	$4\,f\,F_4$	109743,7	[2,1]	3,99980
$3\,p\,P_1$	200129,3	31,5		$5\,f\,F$	70239,6		4,99961
P_2	200097,8		2,96213	$6\,f\,F$	48774,8		[5,99970]
$4\,p\,P_1$	111868,9	13,3		$7\,f\,F$	35834,0		[6,99970]
P_2	111855,6		3,96185				
$5\,p\,P_1$	71324	[6,7][1]		$5\,g\,G$	70229,4		4,99997
P_2	71317		4,96169	$6\,g\,G$	48770,4		[5,99997]
$6\,p\,P$	49415		5,9607	$7\,g\,G$	35831,2		[6,99997]
$7\,p\,P$	36247		6,9596				
$8\,p\,P$	27705		7,9606	$6\,h\,H$	48769,9		[6,00000]
				$7\,h\,H$	35830,9		[7,00000]

Tabelle 2. N V, Dublette.

Grenze: $1\,s^2\,{}^1S_0\,(=0)$.

$2\,s\,S$	789537,9		1,86403	$3\,d\,D_2$	305135	[24]	
$3\,s\,S$	333404		2,86849	D_3	305111		2,99854
$4\,s\,S$	183175		3,86995	$4\,d\,D_3$	171626	[10]	3,99804
				$5\,d\,D_3$	109823	[5]	4,99795
$2\,p\,P_1$	709073,0	258,4		$6\,d\,D$	76268		5,9975
P_2	708814,6		1,96731				
$3\,p\,P_1$	311762	76					
P_2	311686		2,96675				
$4\,p\,P_2$	174377	[32]	3,96638				
$5\,p\,P_2$	111217	[16]	4,96654				
$6\,p\,P$	77005		5,9687				

Tabelle 3. O VI, Dublette.

Grenze: $1\,s^2\,{}^1S_0\,(=0)$.

$2\,s\,S$	1114009,5		1,88311	$3\,d\,D_2$	439382,4	52,4	
$3\,s\,S$	473969		2,88699	D_3	439330,0		2,99865
$4\,s\,S$	261313		3,88812	$4\,d\,D_2$	247128,7	19,3	
				D_3	247109,4		3,99830
$2\,p\,P_1$	1017634,5	532,5		$5\,d\,D_3$	158136	[11]	4,99812
P_2	1017102,0		1,97078				
$3\,p\,P_1$	447895,6	156,6		$4\,f\,F_3$	246930,4	[11]	
P_2	447739,0		2,97036	F_4	246919,8		3,99984
$4\,p\,P_1$	250675,0	63,9					
P_2	250611,1		3,97028				
$5\,p\,P_2$	159900	[33]	4,9704				

[1]) Eingeklammerte $\Delta\nu$ und n^* in C IV, N V und O VI sind extrapoliert.

Tabelle 4. C III, Singulette.

$2s^2\,S$	386159,7	$2s\,2p\,P$	283808,3	$2p^2\,S$	203639,5
				D	240284,6

Grenze: $2s\,^2S_1$ (= 0).

$3s\,S$	138990,2	2,6656	$3d\,D$	109677,0	3,0008
$4s\,S$	74439,0	3,6424	$4d\,D$	61947,7	3,9928
			$5d\,D$	39503,7	5,0000
$3p\,P$	127228,3	2,7861	$6d\,D$	27434,2	5,9999
$4p\,P$	63756,6	3,9357	$7d\,D$	20132,7	7,0039
$5p\,P$	42904,0	4,7978			
$6p\,P$	29072	5,8284	$4f\,F$	63458,6	3,9450
$7p\,P$	21264	6,8150	$5f\,F$	37300,2	5,1455
$8p\,P$	16234	7,7996	$6f\,F$	27037,5	6,0437
			$5g\,G$	39582,2	4,9950
			$6g\,G$	27470,8	5,9959

Grenze: $2p\,^2P_2$ (— 64591).

$3s\,P$	76154,5	2,6489	$3d\,P$	39446,6	3,0810
			D	53469,4	2,8922
$3p\,S$	41065,8	3,0573	F	44791,2	3,0048
P	66440,3	2,7454	$4d\,P$	– 4092,3	4,0403
D	53043,3	2,8975	D	343,5	3,9000
$4p\,P$	5054,9	3,7657	F	– 2612,5	3,9917
D	522,2	3,8945	$5d\,D$	–23522,4	4,9038
$5p\,P$	–21270,7	4,7747			
D	–23345,3	4,8933			

Tabelle 5. C III. Triplette.

$2s2pP_0$	333844,7	23,0		$2p^2\,P_0$	248785,7	29,4	
P_1	333821,7	56,8		P_1	248756,3	47,1	
P_2	333764,9			P_2	248709,2		

Grenze: $2s\,^2S_1$ (= 0).

$3s\,S_1$	147999,0		2,5832	$3d\,D_1$	116202,1	2,1	
$4s\,S_1$	76755,2		3,5870	D_2	116200,0	3,2	
$5s\,S_1$	46279		4,6195	D_3	116196,8		2,9154
$6s\,S_1$	31364		5,6114	$4d\,D_1$	64800,9	16,3	
$7s\,S_1$	22599		6,6106	D_2	64784,6	23,5	
				D_3	64761,1		3,9051
$3p\,P_0$	126505,9	5,5		$5d\,D_3$	40716		4,9250
P_1	126500,4	12,8		$6d\,D_3$	28114		5,9269
P_2	126487,6		2,7942	$7d\,D$	20608		6,9227
$4p\,P_{01}$	68417	5		$8d\,D$	15727		7,9245
P_2	68412		3,7995	$9d\,D$	12384		8,9302
$5p\,P_2$	41979		4,8503				
				$4f\,F_2$	64210,6	6,7	
				F_3	64203,9	8,9	
				F_4	64195,0		3,9223
$5g\,G_4$	39634,6	0,9		$5f\,F_2$	39060,2	1,8	
G_5	39633,7		4,9918	F_3	39058,4	2,4	
$6g\,G_4$	27521,4	0,7		F_4	39056,0		5,0286
G_5	27520,7		5,9904	$6f\,F_4$	27360		6,0080

Grenze: $2p\ ^2P_2$ (— 64591); $^2P_1$ (— 64484).

$3s\ P_0$	77996,8			$3d\ P_0$	46069,4		
P_1	77963,5	33,3		P_1	46083,9	−14,5	
P_2	77894,9	68,6	2,6327	P_2	46110,2	−26,3	2,9868
$4s\ P_2$	9823		3,6431	D_1	48556,8		
				D_2	48543,3	13,5	
$3p\ S_1$	58934,0		2,8276	D_3	48523,0	20,3	2,9548
P_0	56526,6			F_2	52826,3		
P_1	56505,5	21,1		F_3	52801,3	25,0	
P_2	56468,8	36,7	2,8562	F_4	52764,7	36,6	2,9009
D_1	63135,7			$4d\ D_3$	− 1486		3,9560
D_2	63110,3	25,4		$5d\ D_3$	−24374		4,9554
D_3	63071,5	38,8	2,7814	$6d\ D_3$	−36721		5,9528
$4p\ P_1$	1847						
P_2	1810	37	3,8566				
D_2	4241						
D_3	4202	39	3,7889				
$5p\ P_2$	−22713		4,8563				
D_2	−21614		4,7937				
$6p\ P_2$	−35807		5,8574				
D_2	−35220		5,7987				
$7p\ P_2$	−43552		6,8513				
D_2	−43185		6,7923				

Tabelle 6. N IV, Singulette.

$2s^2\ S$	624499	$2s2p\ P$	493804	$2p^2\ S$	389129
				D	435614

Grenze: $2s\ ^2S_1$ (= 0).

$3s\ S$	235641		2,7296	$3d\ D$	195341		2,9980
				$4d\ D$	109861		3,9977
$3p\ P$	219978		2.8251				
$4p\ P$	117477		3,8659	$4f\ F$	102631 ?		4,1361
$5p\ P$	74281		4,8617				

Grenze: $2p\ ^2P_2$ (— 80723).

$3s\ P$	151467		2,7499	$3d\ P$	105085		3,0739
				D	126184		2,9130
$3p\ P$	143619		2,7975	F	118207		2,9709
D	124791		2,9229				
$4p\ D$	33456		3,9213				

Tabelle 7. N IV, Triplette.

$2s2pP_0$	557714,6			$2p^2\ P_0$	449387,5		
P_1	557651,4	63,2		P_1	449314,3	73,2	
P_2	557507,2	144,2		P_2	449189,5	124,8	

Grenze: $2s\,^2S_1$ (= 0).

$3s\,S_1$	247645		2,6627	$3d\,D_1$	204883,2	3,5	
				D_2	204879,7	8,1	
$3p\,P_0$	218957,8	15,8		D_3	204871,6		2,9274
P_1	218942,0	35,4		$4d\,D_2$	113467		3,9336
P_2	218906,6		2,8320	$5d\,D_3$	72120		4,9340
				$6d\,D_3$	49911		5,9309

Grenze: $2p\,^2P_2$ (— 80723); $^2P_1$ (— 80465).

$3s\,P_0$	159628,0	77,6		$3d\,P_1$	113358	–53	
P_1	159550,4	162,8		P_2	113411		3,0073
P_2	159387,6		2,7041	D_1	119364	31	
				D_2	119333	43	
$3p\,S_1$	137309		2,8377	D_3	119290		2,9628
P_1	130611	98		F	123107 ?		2,9349
P_2	130513		2,8830	$4d\,D_{12}$	31186	39	
D_2	140457	131		D_3	31147		3,9616
D_3	140326		2,8183	$5d\,D_3$	– 9347		4,9597

Tabelle 8. O V. Singulette.

$2s^2\,S$	918432	$2s\,2p\,P$	759634	$2p^2\,S$	630523
				D	686710

Grenze: $2s\,^2S_1$ (= 0).

$3s\,S$	357153		2,7715	$3d\,D$	305815		2,9951
$4s\,S$	186759 ?		3,8326	$4d\,D$	172152		3,9919
				$5d\,D$	110064		4,9925
$3p\,P$	337606		2,8506	$6d\,D$	76317		5,9956
$4p\,P$	180549		3,8980				
$5p\,P$	115851		4,8661	$4f\,F$	181739		3,8852

Grenze: $2p\,^2P_2$ (— 96907).

$3s\,P$	253946		2,7963	$3d\,P$	199155		3,0440
				D	223786		2,9248
$3p\,S$	210802 ?		2,9859	F	205465		3,0121
P	245737		2,8295	$4d\,P$	70967 ?		4,0425
D	221262		2,9364	D	80598		3,9313
$4p\,P$	88844		3,8430	F	77615		3,9647
D	80568		3,9316	$5d\,D$	15722		4,9353

Tabelle 9. O V. Triplette.

$2s2p\,P_0$	836800,8	136,7		$2p^2\,P_0$	705280,3	155,7	
P_1	836664,1	306,2		P_1	705124,6	268,8	
P_2	836357,9			P_2	704855,8		

Grenze: $2s\,^2S_1$ (= 0).

$3s\,S_1$	.371771		2,7165	$3d\,D_1$	317997	5	
$4s\,S_1$	196256		3,7388	D_2	317992	21	
$5s\,S_1$	122628		4,7298	D_3	317971		2,9373
				$4d\,D_3$	176501		3,9424
$3p\,P_0$	335937,4			$5d\,D_3$	112287		4,9427
P_1	335901,1	36,3		$6d\,D_3$	77673		5,9429
P_2	335823,8	77,3	2,8581	$7d\,D_3$	56917		6,9425
$4p\,P_2$	182815		3,8738				
$5p\,P_2$	115185		4,8802				

Grenze: $2p\,^2P_2$ (— 96907); $^2P_1$ (— 96375).

$3s\,P_0$	265822,3			$3d\,P_0$	210543	- 83	
P_1	265659,8	162,5		P_1	210626	-140	
P_2	265317,0	342,8	2,7520	P_2	210766		2,9860
				D_1	214562		
$3p\,S_1$	234798		2,8758	D_2	214498	64	
P_0	229336,4			D_3	214395	103	2,9686
P_1	229222,4	114,0		F	218024 ?		2,9514
P_2	229031,7	190,7	2,9012	$4d\,P_2$	75632		3,9874
D_1	241575			D_3	77425		3,9669
D_2	241393	182		$5d\,D_3$	14425		4,9640
D_3	241075	318	2,8490				
$4p\,S_1$	86705		3,8654				
P_1	83828						
P_2	83635	193	3,8981				
D_2	87412		3,8579				
$5p\,P_2$	17545		4,8959				
D_2	19178		4,8612				

Tabelle 10. C II, Dublette.

$2s^2\,2p\,P_1$	*196659,0	64,0	$2s\,2p^2\,S_1$	*100164,9		$2p^3\,P_1$	27927,4	18,6
P_2	*196595,0		P_1	* 86033,9	41,2	P_2	27908,8	
			P_2	* 85992,7		D_2	*46191,1	-5,1
			D_2	121725,8	-2,3	D_3	*46196,2	
			D_3	*121728,1				

Grenze: $2s^2\,^1S_0$ (= 0).

$3s\,S_1$	*80121,12		2,3406	$3d\,D_2$	*51109,01	1,45	
$4s\,S_1$	*39424,57		3,3366	D_3	*51107,56		2,9306
$5s\,S_1$	*23310,82		4,3392	$4d\,D_2$	*28535,08	0,41	
$6s\,S_1$	15401		5,3385	D_3	*28534,67		3,9219
				$5d\,D_3$	*18164,2		4,9158
$3p\,P_1$	*64934,32	11,13		$6d\,D_3$	12594,1		5,9035
P_2	*64923,19		2,6001				
$4p\,P_1$	*34140,30	5,92		$4f\,F$	*27679,95		3,9821
P_2	*34134,38		3,5859	$5f\,F$	*17702,54		4,9793
$5p\,P_1$	21371,1	7,3		$6f\,F$	*12282,80		5,9778
P_2	21363,8		4,5326				

*) Termwerte nach Fowler und Selwyn [8].

Grenze: $2s\,2p\,{}^3P_2$ (— 52395); ${}^3P_1$ (— 52338).

$3s\ P_1$	18464,9	26,7		$3d\ P_1$	– 5545,4	–24,1	
P_2	18438,2		2,4893	P_2	– 5521,3		3,0601
				D_2	– 1767,4	10,8	
$3p\ S_1$	2087,1		2,8383	D_3	– 1778,2		2,9447
P_1	14634,0	19,5		F_3	– 3282,4	42,8	
P_2	14614,5		2,5593	F_4	– 3325,2		2,9907
D_2	8079,7	33,4		$4d\ P_1$	–25627,0	–26,9	
D_3	8046,3		2,6948	P_2	–25600,1		4,0474
$4p\ P_1$	–17747,6	23,1		D_2	–23942,1	13,1	
P_2	–17770,7		3,5604	D_3	–23955,2		3,9284
D_3	–20268		3,6963	F_4	–24843		3,9915
$5p\ P$	–31242		4,5552				
D	–32185 ?		4,6602	$4f\ D_2$	–25093,9	–45,0	
				D_3	–25048,9		4,0063
				F_3	–24430,6	9,2	
				F_4	–24439,8		3,9625
				G_4	–24926	43	
				G_5	–24969		4,0005
				$5f\ F$	–34562		4,9611

Tabelle 11. C II, Quartette.

$2s2p^2\,P_1$	153639,5	21,6		$2p^3\,S_2$	54615,3		
P_2	153617,9	28,9					
P_3	153589,0						

Grenze: $2s\,2p\,{}^3P_2$ (— 52395); ${}^3P_1$ (— 52338); ${}^3P_0$ (— 52315).

$3s\ P_1$	*29675,00	23,76		$3d\ P_1$	*–2238,0	–14,2	
P_2	*29651,24	44,97		P_2	*–2223,8	–21,5	
P_3	*29606,27		2,3136	P_3	*–2202,3		2,9571
$4s\ P_1$	*–12910,56	24,02		D_1	*83,5	5,6	
P_2	*–12934,58	46,08		D_2	*77,9	8,7	
P_3	*–12980,66		3,3372	D_3	*69,2	10,3	
$5s\ P_3$	–29173		4,3475	D_4	*58,9		2,8927
				F_2	*888,9	14,3	
$3p\ S_2$	*11951,01		2,6118	F_3	*874,6	19,6	
P_1	*10214,68	16,30		F_4	*855,0	27,6	
P_2	*10198,38	22,43		F_5	*827,4		2,8718
P_3	*10175,95		2,6486	$4d\ P_1$	*–24201,17	–11,90	
D_1	*14945,20	14,70		P_2	*–24189,27	–20,50	
D_2	*14930,50	25,01		P_3	*–24168,77		3,9434
D_3	*14905,49	36,27		D_2	–23488,1	9,2	
D_4	*14869,22		2,5545	D_3	–23497,3	10,6	
$4p\ S_2$	*–19125,9		3,6322	D_4	–23507,9		3,8980
P_2	–19738,3	19,7		F_2	–22914,1	14,7	
P_3	–19758,0		3,6672	F_3	–22928,8	20,7	
D_1	*–18118,6	14,3		F_4	–22949,5	27,8	
D_2	*–18132,9	22,0		F_5	–22977,3		3,8626
D_3	*–18154,9	33,4		$5d\ P_3$	–34410		4,9401
D_4	*–18188,3		3,5821	D_4	–34123		4,9011
				$6d\ P_3$	–39965		5,9423
				D_4	–39804		5,9043

*) Termwerte nach Fowler und Selwyn [8], — 53175.

$4f\ D_2$	−25106,6			$4f\ G_3$	−24903,3		
D_3	−25087,7	−18,9		G_4	−24913,5	10,2	
D_4	−25056,8	−30,9	4,0069	G_5	−24934,8	21,3	
F_4	−24466,6			G_6	−24963,9	29,1	4,0001
F_5	−24467,7	1,1	3,9645	$5f\ D_4$	−34880,7		5,0061
				F_5	−34587,1		4,9646
				G_6	−34859,6		5,0031

Tabelle 12. N III, Dublette.

$2s^2\,2p\ P_1$	382625,5	174,5	$2s\,2p^2\ S_1$	251622,0		$2p^3\ P_1$	152221,0	4,1
P_2	382451,0		P_1	236749,4	110,4	P_2	152216,9	
			P_2	236639,0		D_2	179536,6	−16,7
			D_2	281594,0	−7,7	D_3	179553,3	
			D_3	281601,7				

Grenze: $2s^2\ {}^1S_0$ (= 0).

$3s\ S_1$	*161323,1		2,4742	$3d\ D_2$	*115387,0	5,9	
$4s\ S_1$	81537,3		3,4803	D_3	*115381,1		2,9256
$5s\ S_1$	48912,4		4,4934	$4d\ D_2$	64874,7	31,0	
				D_3	64843,7		3,9025
$3p\ P_1$	*136959,8	36,0		$5d\ D_2$	40679,3		
P_2	*136923,8		2,6856	D_3	40677,6		4,9273
$4p\ P_1$	* 70934,2	24,8		$6d\ D_3$	28109		5,9274
P_2	* 70909,4		3,7320				
				$4f\ F_4$	62338,0		3,9803
				$5f\ F_4$	39873,5		4,9767
				$6f\ F_4$	27669,8		5,9743
				$5g\ G$	39509		4,9997
				$6g\ G$	27411		6,0023

Grenze: $2s\,2p\ {}^3P_2$ (−− 66992); ${}^3P_1$ (— 66848).

$3s\ P_1$	85475,3	112,9		$3d\ P_1$	39861,8	−70,7	
P_2	85362,4		2,5460	P_2	39932,5		3,0391
				D_2	48083,3	26,7	
$3p\ S_1$	55568,7		2,8386	D_3	48056,6		2,9298
P_1	73492,9	53,2		F_3	42881,1	111,3	
P_2	73439,7		2,6519	F_4	42769,8		2,9996
D_2	61648,1	88,4		$4d\ F_3$	−5103,2	82,8	
D_3	61559,7		2,7717	F_4	−5186,0		3,9974
$4p\ P_1$	7878,1	57,9		D	−2500		3,9133
P_2	7820,2		3,6333				
D_2	4741,8	87,1		$4f\ D_2$	−5807,7	−65,6	
D_3	4654,7		3,7127	D_3	−5742,1		4,0154
				F_4	−4331		3,9700
				G_4	−5564,8	99,7	
				G_5	−5664,5		4,0129

Grenze: $2s\,2p\ {}^1P_1$ (— 130695).

$3p\ P_1$	5035	17		$3d\ D_2$	−13949,4	9,9	
P_2	5018		2,6976	D_3	−13959,3		2,9087
D_2	9284	34					
D_3	9250		2,6565				

*) Termwerte in Tabelle 12 nach Freeman [16], — 1475,2.

Tabelle 13. N III, Quartette.

$2s2p^3P_1$	325829,8	59,9		$2p^3S_2$	196219,6		
P_2	325769,9	81,2					
P_3	325688,7						

Grenze: $2s\,2p\,{}^3P_2$ (— 66992); ${}^3P_1$ (— 66848); ${}^3P_0$ (— 66784).

$3s\ P_1$	*95486,3	62,5		$3d\ P_1$	*46718,8	−35,1	
P_2	*95423,8	115,8		P_2	*46753,9	−54,6	
P_3	*95308,0		2,4668	P_3	*46808,5		2,9459
$4s\ P_1$	*14496,3	62,7		D_1	*50225,3	13,4	
P_2	*14433,6	116,5		D_2	*50211,9	22,0	
P_3	*14317,1		3,4851	D_3	*50189,9	28,3	
				D_4	*50161,6		2,9034
$3p\ S_2$	*68797,9		2,6968	F_2	*52783,5	35,1	
P_1	*65722,0	43,5		F_3	*52748,4	51,8	
P_2	*65678,5	58,9		F_4	*52696,6	71,4	
P_3	*65619,6		2,7290	F_5	*52625,2		2,8734
D_1	*73359,1	35,5		$4d\ P_3$	−3224		3,9354
D_2	*73323,6	62,2		D_2	*−2274	27	
D_3	*73261,4	96,2		D_3	*−2301	29	
D_4	*73165,2		2,6545	D_4	*−2330		3,9080
$4p\ S_2$	*4581,4		3,7146	F_3	*−994	49	
P_1	*3714,6	44,8		F_4	*−1043	74	
P_2	*3669,8	52,9		F_5	*−1117		3,8720
P_3	*3616,9		3,7399	$5d\ D_4$	−25995		4,9081
D_1	*6265,3	46,7					
D_2	*6218,6	60,5		$4f\ D_4$	−5577,7		4,0101
D_3	*6158,1	89,5		F_5	−4020,4		3,9601
D_4	*6068,6		3,6765	G_6	−5177		3,9971

Tabelle 14. O IV, Dublette.

$2s^2\,2p\ P_1$	624396,5	386,5	$2s\,2p^2\,S_1$	460029,6		$2p^3\ P_1$	335380,4		
P_2	624010,0		P_1	443915,2	243,3	P_2	335372,5	7,9	
			P_2	443671,9		D_2	369210,5		
			D_2	497446,2	−14,0	D_3	369239,8	−29,3	
			D_3	497460,2					

Grenze: $2s^2\,{}^1S_0$ (= 0).

$3's\ S_1$	266781,7		2,5653	$4d\ D_2$	113836	7	
$4s\ S_1$	131516		3,6537	D_3	113829		3,9274
$5s\ S_1$	77977		4,7451	$5d\ D_3$	72362		4,9258
				$6d\ D_3$	50023		5,9244
$3p\ P_1$	234235,4	87,1					
P_2	234148,3		2,7383	$4f\ F$	101521		4,1586
$4p\ P$	126484		3,7257	$5f\ F$	71906		4,9413
				$6f\ F$	46295		6,1583
$3d\ D_2$	204863,0	16,7		$7f\ F$	36546		6,9311
D_3	204846,3		2,9276	$8f\ F$	27044		8,0575

*) Termwerte nach Freeman [16], — 67592.

Grenze: $2s\,2p\,{}^3P_2$ (— 82074); ${}^3P_1$ (— 81768).

$3s\ P_1$	171588,5	265,0	2,6323	$3d\ P_1$	110028	−151	3,0220
P_2	171323,5			P_2	110179		
$4s\ P_1$	50700	211	3,6393	D_2	122885,2	55,1	2,9272
P_2	50489			D_3	122830,1		
$3p\ S_1$	138573,4		2,8209	F_3	113650,4	232,4	2,9968
P_1	157165,4	115,4	2,7097	F_4	113418,0		
P_2	157050,0			$4d\ P_1$	26533	−137	4,0181
D_2	141729,0	255,6	2,8025	P_2	26670		
D_3	141473,4			D_2	30769	81	3,9459
$4p\ P_1$	49192	169	3,6597	D_3	30688		
P_2	49023			F_3	28097	178	3,9953
D_2	39844	216	3,7982	F_4	27919		5,0090
D_3	39628		4,7451	$5d\ P_2$	−12096	212	4,9999
$5p\ P_2$	−4100	176	4,8193	F_3	−11628		
D_2	−6307			F_4	−11840		
D_3	−6483			$4f\ D_2$	30059	205	3,9606
				D_3	29854		
				F_3	30389	73	3,9524
				F_4	30316		

Grenze: $2s\,2p\,{}^1P_1$ (— 158798).

$3s\ P_2$	105690		2,5764	$3d\ P_1$	42675	22	2,9521
$3p\ S_1$	69935		2,7705	P_2	42653		
P_1	74604	63		D_2	48577	34	2,9099
P_2	74541		2,7431	D_3	48543		2,8751
D_2	77085	25		F_4	53605		3,9132
D_3	77060		2,7284	$4d\ D_3$	−44142		3,8754
$4p\ D_3$	−32352		3,7263	F_4	−41894		

Grenze: $2p^2\,{}^3P_2$ (— 213576); ${}^3P_1$ (— 213307).

$3s\ P_1$	24304	14	2,7168	$3d\ D_2$	−8198	−168	2,9226
P_2	24290			D_3	−8030		
$3p\ S_1$	27142		2,7007	F_4	−5699		2,9062
P_2	8593		2,8112				
D_2	8936	−29					
D_3	8965		2,8088				

Tabelle 15. O IV, Quartette.

$2s2p^2\,P_1$	553219,5	131,4		$2p^3\,S_2$	393121,4		
P_2	553088,1	184,5					
P_3	552903,6						

Grenze: $2s\,2p\,{}^3P_2$ (— 82074); ${}^3P_1$ (— 81768); ${}^3P_0$ (— 81631).

$3s\ P_1$	*185808,0	135,1		$3d\ P_1$	120374,8	− 73,8	
P_2	*185672,9	246,9		P_2	*120448,6	−113,4	2,9435
P_3	*185426,0		2,5619	P_3	*120562,0		

*) Termwerte nach Freeman [17], — 83574.

$4s\ P_1$	55758			$3d\ D_1$	*124890,1		
P_2	55623	135		D_2	*124861,2	28,9	
P_3	55376	247	3,5740	D_3	*124814,5	46,7	
				D_4	*124749,9	64,6	2,9136
$3p\ S_2$	*150178,7		2,7495	F_2	*129489,0		
P_1	*145808,8			F_3	*129410,2	78,8	
P_2	*145714,3	94,5		F_4	*129297,8	112,4	
P_3	*145585,2	129,1	2,7770	F_5	*129143,7	154,1	2,8831
D_1	*156321,1			$4d\ P_3$	31397		3,9335
D_2	*156242,3	78,8		D_4	32629		3,9124
D_3	*156106,8	135,5		$5d\ P_3$	−9849		4,9303
D_4	*155897,1	209,7	2,7163	D_4	− 9500		4,9186
				$6d\ D_4$	−31932		5,9174
				$7d\ D_4$	−45309		5,9105

Grenze: $2p^2\ {}^3P_2$ (— 213576); ${}^3P_1$ (— 213307); ${}^3P_0$ (— 213152).

$3s\ P_1$	47805			$3d\ P_1$	−12616	−62	
P_2	47661	144		P_2	−12554	−99	
P_3	47449	212	2,5935	P_3	−12455		2,9546
				D	−13846		2,9649
$3p\ S_2$	7808		2,8161				
P_3	17962		2,7537				
D_4	21419		2,7334				

Tabelle 16. C I, Singulette.

$2s^22p^3S$	+69231			$2s2p^3P$	[−29000]		
D	+80686			D	[− 7000]		

Grenze: $2s^2\ 2p\ {}^2P_2$ (= 0).

$3s\ P$	*28898		1,9486	$3d\ P$	+12149,2	$(4sP)$	3,0053
$4s\ P$	+12541	$(3dP)$	2,9580	D	+13198,6	(F)	2,8834
$5s\ P$	+ 6996,6	$(4dP)$	3,9602	F	+12348	(D)	2,9810
$6s\ P$	+ 4466	$(5dP)$	4,9568	$4d\ P$	+ 6846,2	$(5sP)$	4,0035
$7s\ P$	+ 3084,4	$(6dP)$	5,965	D	+ 7379,7	(F)	3,8560
				F	+ 6930	(D)	3,9793
$3p\ S$	16906		2,5476	$5d\ P$	+ 4388,2	$(6sP)$	5,0007
P	22022		2,2322	D	+ 4692	(F)	4,8359
D	18269		2,4508	F	+ 4430	(D)	4,9769
$4p\ S$	* 8628	(P)	3,5663	$6d\ P$	+ 3049,0	$(7sP)$	5,9990
P	*10317	(D)	3,2613	D	+ 3249,5	(F)	5,8110
D	* 9110	(S)	3,4706	F	+ 3073	(D)	5,9756
$5p\ S$	5271		4,5627	$7d\ P$	2247	$(8sP)$	6,988
P	6028		4,2666	F	+ 2256	(D)	6,974
D	5480		4,4748	$8d\ F$	+ 1725	(D)	7,976
				$9d\ F$	+ 1363	(D)	8,972

*) Termwerte in Tabelle 16 nach Fowler und Selwyn [5], — 628.

+) Termwerte nach Paschen und Kruger [7]. Die älteren Bezeichnungen eingeklammert.

Tabelle 17. C I, Triplette.

$2s^2 2p^2$	P_0	*90878,3	14,8	$2s 2p^3$	S_1	−14920,0	
	P_1	*90863,5	27,5		P_{012}	15624,2	
	P_2	*90836,0			D_1	26788,0	
					D_2	26787,1	0,9
					D_3	26791,9	−4,8

Grenze: $2s^2 2p\ ^2P_2$ (= 0); $^2P_1$ (+ 64).

$3s P_0$	*30547,0	20,0		$4d P_1$	***6768,3	−10,1	4,0235
P_1	*30527,0	40,1	1,8971	P_2	***6778,4		
P_2	*30486,9			D_1	***7050,6	6,4	
$4s P_0$	***12777,9	15,1		D_2	***7044,2	10,5	3,9497
P_1	***12762,8	30,4	2,9357	D_3	***7033,7		3,9440 ($^2P_1$)
P_2	***12732,4			F_3	7118,5		
$3p S_1$	**20135,5		2,3344	$5d P_1$	***4361,9	−15,2	5,0069
P_0	*19527,1	12,5		P_2	***4377,1		
P_1	*19514,6	20,4	2,3725	D_2	***4509	20,8	4,9446
P_2	*19494,2			D_3	***4488,2		
D_1	**21190,2	21,2		F_2	4562,1	7,1	4,9430 ($^2P_1$)
D_2	**21169,0	33,7	2,2786	F_3	4555,0		
D_3	**21135,3		3,3505	$6d P_1$	***3040	−10,6	5,9976
$4p S_1$	*9774,7	14,5		P_2	***3050,6		
P_0	*9568,5	18,0	3,3922	D_2	***3128,3	19,7	5,9413
P_1	*9554,0			D_3	***3108,6		
P_2	*9536,0	20		F_2	3174,1	4,5	5,9441 ($^2P_1$)
D_1	10707,5	29,8	3,2087	F_3	3169,6		
D_2	*10687,5			$7d P_2$	***2242,2		6,9957
D_3	*10657,7	34,6	4,3147	D_3	***2274,7		6,9455
$5p D_2$	5928,8			F_2	2338,7		6,9455 ($^2P_1$)
D_3	5894,2			F_3	2334,7		6,9515 ($^2P_1$)
				$8d P_2$	***1723,7		7,9787
				D_3	***1735,3		7,9520
				F_2	1798,5	4,0	7,9538 ($^2P_1$)
				F_3	1801,0		7,9482 ($^2P_1$)
$3d P_1$	***11560,5	−9,5	3,0796	$9d D_3$	***1367,0		8,9594
P_2	***11570,0			F_2	1430,3		8,9619 ($^2P_1$)
D_1	***12579,2	5,0		$10d D_3$	***1102,8	−2,5	9,975
D_2	***12574,2	9,2	2,9551	$11d D_3$	***912,1		10,968
D_3	***12565,0						
F_2	**12680,0	15,7	2,9510 ($^2P_1$)				
F_3	**12664,3	34,5	2,9476				
F_4	**12629,8						

Tabelle 18. N II, Singulette.

$2s^2 2p^2 S$	206159,6			$2s 2p^3 P$	72081,0		
D	223531,0			D	94657,6		

* Termwerte nach Fowler und Selwyn [5], — 139.
** Termwerte nach Ingram [6], — 139.
*** Termwerte nach Paschen und Kruger [7].

Grenze: $2s^2\,2p\,{}^2P_2$ (= 0).

$3s\ P$	*89657,96		2,2125	$3d\ P$	*48725,55		3,0012
$4s\ P$	*40987,42		3,2724	D	*51754,50		2,9121
$5s\ P$	*24018,7		4,2747	F	49510,7		2,9774
				$4d\ P$	27511,2		3,9942
$3p\ S$	*60572,53		2,6918	D	**28919,78		3,8956
P	*74235,10	(D)	2,4316	F	27741,9		3,9775
D	*64633,77	(P)	2,6060				
$4p\ S$	32519,2		3,6738	F	17709,1		4,9783
P	**36676,8	(S)	3,4593				
D	33496,0		3,6198	$4f\ D$	27038,0		4,0289
				F	27112,7		4,0234
				G	27443,6		3,9991

Tabelle 19. N II, Triplette.

$2s^2\,2p^2$	P_0	238846,7	49,1	$2s\,2p^3$	S_1	83716,8	
	P_1	238797,6	82,2		P_0	129621,9	
	P_2	238715,4			P_{12}	129628,5	− 6,6
					D_1	146593,8	
					D_2	146595,4	− 1,6
					D_3	146608,8	−13,4

Grenze: $2s^2\,2p\,{}^2P_2$ (= 0); ${}^2P_1$ (+ 175).

$3s\ P_0$	*89937,33			$3d\ P_0$	*49908,75			
		31,60				−28,06		
P_1	*89905,73			P_1	*49936,81			
		136,36				−51,80		
P_2	*89769,37		2,2112	P_2	*49988,61			2,9631
$4s\ P_0$	*42305,61			D_1	*51408,36			
		51,79				24,04		
P_1	*42253,82			D_2	*51384,32			
		119,29				30,34		
P_2	*42134,53		3,2275	D_3	*51353,98			2,9234
$5s\ P_0$	*24634,3			F_2	*52334,32			
		45,8				59,42		
P_1	*24588,5			F_3	*52274,90			
		127,1				81,55		
P_2	*24461,4		4,2358	F_4	*52193,35			2,8999
				$4d\ P_0$	*28069,7			
$3p\ S_1$	*69953,66		2,5048			−25,5		
P_0	*68273,32			P_1	*28095,2			
		35,25				−46,1		
P_1	*68238,07			P_2	*28141,3			3,9492
		58,37						
P_2	*68179,70		2,5372	D_1	*28606,9			
						26,5		
D_1	*72324,22			D_2	*28580,4			
		60,78				35,6		
D_2	*72263,44			D_3	*28544,8			3,9212
		96,19						
D_3	*72167,25		2,4661	F_2	**29171,4			
						64,2		
$4p\ S_1$	*35313,9			F_3	**29107,2			
						85,8		
P_0	**35682,0			F_4	**29021,4			3,8888
		24,1		$5d\ D_3$	18130			4,9201
P_1	**35657,9							
		70,9						
P_2	**35587,0		3,5119	$4f\ D_1$	27355,5			
						−75,2		
D_1	*36131,76			D_2	27430,7			
		50,92				− 4,6		
D_2	*36080,84			D_3	27435,3			3,9997
		96,20						
D_3	*35984,64		3,4924	F_3	27789,2			
						3,5		
				F_4	27785,7			3,9744
				G_4	27499,3			
						43,3		
				G_5	27456,0			3,9982

* Termwerte nach Fowler und Freeman [14].

** Termwerte in Tabelle 18 nach Freeman und Pretty [15]. Ältere Bezeichnungen eingeklammert. Termwerte in Tabelle 19 nach Freeman [15].

Tabelle 20. N II, Quintette[1]).

$2s\,2p^3\,S_2$ 192179,0

Grenze: $2s\,2p^3\,{}^4P_3$ (— 56762); ${}^4P_2$ (— 56681); ${}^4P_1$ (— 56621).

$3s\ P_1$	33364,6				$3d\ P_1$	–5455,3			
P_2	33308,6	56,0			P_2	–5429,2	–26,1		
P_3	33238,0	70,6	2,2083		P_3	–5390,7	–38,5		2,9229
					D_0	–5973,1			
$3p\ S_2$	9123,7		2,5810		D_1	–5976,7	3,6		
P_1	13359,6				D_2	–5984,6	7,9		
P_2	13335,5	24,1			D_3	–5996,2	11,6		
P_3	13291,5	44,0	2,5031		D_4	–6010,2	14,0		2,9407
D_0	15319,6				F_1	–4008,8			
D_1	15303,8	15,8			F_2	–4024,5	15,7		
D_2	15274,4	29,4			F_3	–4049,9	25,4		
D_3	15231,3	43,1			F_4	–4083,5	33,6		
D_4	15177,4	53,9	2,4700		F_5	–4124,1	40,6		2,8875

Tabelle 21. O III, Singulette.

$2s^2\,2p^2$	S	400010,0	$2s\,2p^3$	P	232735,0	$2p^4$	S	99890,9?	
	D	422922,5		D	256144,1		D	144904,1	

Grenze: $2s^2\,2p\ {}^2P_2$ (= 0).

$3s\ P$	•170113,43		2,4094		$3d\ P$	•110416,4	(D)		2,9907
$4s\ P$	84526,1		3,4181		D	•118459,28	(P)		2,8873
$5s\ P$	50416		4,4260		F	111373,3			2,9779
					$4d\ P$	62108			3,9875
$3p\ S$	•129392,43	(P)	2,7628		D	65507			3,8827
P	•152236,88	(D)	2,5470		F	62412			3,9780
D	•144878,09	(S)	2,6109		$5d\ P$	39668			4,9897
$4p\ S$	70147,3		3,7522		D	41407			4,8837
P	•77469,6	(D)	3,5704		F	39820			4,9801
D	72292,9		3,6961		$6d\ D$	28519			5,8847
					$7d\ F$	20217			6,9893

Grenze: $2s\,2p^3\ {}^2D_3$ (— 126550).

$3p\ P$	13169		2,6586		$3d\ D$	–5490?			2,8562
D	16856		2,6243		F	–5019?			2,8506
F	18196		2,6121						

Tabelle 22. O III, Triplette.

$2s^2\,2p^2$	P_0	443193,5	113,4	$2s\,2p^3$	S_1	246106,8		$2p^4$	P_0	159120,2	– 96,7	
	P_1	443080,1	193,4		P_0	300796,6			P_1	159216,9	– 217,7	
	P_2	442886,7			P_1	300810,7	– 14,1		P_2	159434,6		
					P_2	300811,8	– 1,1					
					D_1	323135,0						
					D_2	323140,9	– 5,9					
					D_3	323168,1	– 27,2					

[1]) Sämtliche dreiquantigen Terme nach Freeman [15], — 56762.

• Termwerte nach Fowler [24], — 1400. Ältere Bezeichnungen eingeklammert.

Grenze: $2s^2\,2p\,{}^2P_2$ (= 0); ${}^2P_1$ (+ 387).

$3s\,P_0$	*175936,21	118,36		$3d\,P_0$	*113550,07	- 61,45		
P_1	*175817,85	256,94		P_1	*113611,52	-114,00		
P_2	*175560,91		2,3718	P_2	*113725,52		2,9469	
$4s\,P_0$	86462	106		D_1	*115965,56	49,24		
P_1	86356	273		D_2	*115916,32	73,72		
P_2	86083		3,3871	D_3	*115842,60		2,9198	
$5s\,P_2$	50973		4,4017	F_2	*118731,04	195,79	2,8888 (${}^2P_1$)	
				F_3	*118535,25	178,16		
$3p\,S_1$	*145636,00		2,6041	F_4	*118357,09		2,8886	
P_0	*142965,29	82,10		$4d\,P_2$	62488		3,9755	
P_1	*142883,19	130,54		D_1	63962	61		
P_2	*142752,65		2,6302	D_2	63901	63		
D_1	*149328,24	136,34		D_3	63838		3,9333	
D_2	*149191,90	220,05		F_2	65819		3,8850 (${}^2P_1$)	
D_3	*148971,85		2,5747	$5d\,D_2$	40664		4,9281	
$4p\,S_1$	*75241,30		3,6229	F_2	41664		4,8913 (${}^2P_1$)	
P_0	*72866,8	89,0		$6d\,D_2$	28013		5,9376	
P_1	*72777,8	108,5						
P_2	*72669,3		3,6865					
D_1	*76706,59	107,10						
D_2	*76599,49	207,03						
D_3	*76392,46		3,5955					

Grenze: $2s\,2p^2\,{}^4P_3$ (— 71106); ${}^4P_2$ (— 70922); ${}^4P_1$ (— 70790).

$3s\,P_0$	93167,4	96,8		$3d\,P_0$	42675,1	- 53,7		
P_1	93070,6	179,4		P_1	42728,8	-109,9		
P_2	92891,2		2,4540	P_2	42838,7		2,9440	
				D_1	37388,4	29,0		
$3p\,S_1$	79926,7		2,5571	D_2	37359,4	48,9		
P_0	64755,4	-17,2		D_3	37310,5		3,0181	
P_1	64772,6	-12,4		F_2	41815	97		
P_2	64785,0		2,6958	F_3	41718,1	133,7		
D_1	68619	88		F_4	41584,4		2,9603	
D_2	68531,0	136,1						
D_3	68394,9		2,6608					
$4p\,S_1$	6178,5		3,5747					
D_3	484		3,7142					

Grenze: $2s\,2p^2\,{}^2D_3$ (— 126550); ${}^2D_2$ (— 126564).

$3s\,D_1$	49104	36		$3d\,P$	-14440		2,9680
D_2	49068	69		D	-10980		2,9232
D_3	48999		2,3719	F	- 9661		2,9067

Tabelle 23. O III. Quintette.

$2s\,2p^3\,S_2$ 383299,4

Grenze: $2s\,2p^2\,{}^4P_3$ (— 71106); ${}^4P_2$ (— 70922); ${}^4P_1$ (— 70790).

$3s\,P_1$	*105045,63	124,47		$3d\,P_1$	45028,7	-38,5	
P_2	*104921,16	161,16		P_2	45067,2	-70,0	
P_3	*104760,00		2,3697	P_3	45137,2		2,9148

* Termwerte in Tabelle 22 nach Fowler [24], — 1400. Termwerte in Tabelle 23 nach Mihul [23], + 28760.

4 s	P_1	15125			3 d	D_2	45541,4	
	P_2	15006	119			D_3	45474,1	67,3
	P_3	14843	163	3,3897		D_4	45392,7	81,4 2,9116
						F_1	*49095,05	
3 p	S_2	*67543,84		2,6689		F_2	*49056,35	38,70
	P_1	*75085,13				F_3	*48998,80	57,55
	P_2	*75027,87	57,26			F_4	*48923,06	75,74
	P_3	*74926,75	101,12	2,6005		F_5	*48831,03	92,03 2,8695
	D_0	*78095,74			4 d	P_1	– 6679	
	D_1	*78060,90	34,84			P_2	– 6625	–54
	D_2	*77992,38	68,52			P_3	– 6555	–70 3,9115
	D_3	*77892,34	100,04		5 d	P_3	–30138	4,9099
	D_4	*77765,04	127,30	2,5756				
4 p	P_1	4339,7						
	P_2	4282,0	57,7					
	P_3	4183,9	98,1	3,6218				
	D_2	5316,5						
	D_3	5216,3	100,2					
	D_4	5094,0	122,3	3,6001				

Tabelle 24. O II, Dublette.

$2s^2 2p^3$	P_1	243082,5		$2s2p^4$	S_1	*87840,5	
	P_2	243084,0	– 1,5		P_1	70788,5	– 169,2
	D_2	256721,5			P_2	70957,7	
	D_3	256742,5	– 21,0		D_2	***117554,9	– 8,3
					D_3	***117563,2	

Grenze: $2s^2 2p^3\ ^3P_2$ (= 0); $^3P_1$ (+ 193).

3 s	P_1	*94662,52			3 d	P_1	*50006,81	
	P_2	*94482,53	179,99	2,1554		P_2	*50120,80	–113,99 2,9593
4 s	P_1	*43222,15				D_2	*49148,42	
	P_2	*43034,62	187,53	3,1937		D_3	*49096,45	51,97 2,9900
5 s	P_1	*25142,3				F_3	**50754,63	
	P_2	*24949,2	193,1	4,1944		F_4	**50591,64	162,99 2,9455
					4 d	P_1	28269,5	
3 p	S_1	*79608,69		2,3481		P_2	28378,4	–108,9 3,9329
	P_1	*69381,16				D_2	27707,8	
	P_2	*69321,42	59,74	2,5163		D_3	27653,7	54,1 3,9839
	D_2	*72028,92				F_3	28249,6	
	D_3	*71838,24	190,68	2,4719		F_4	28085,7	163,9 3,9533
4 p	P_1	35125,55			5 d	D_3	17695	4,9804
	P_2	**35036,67	88,88	3,5394		F_4	17973 ?	4,9417
	D_2	35541,8						
	D_3	35365,6	176,2	3,5229	4 f	D_2	27732,0 ?	
5 p	D_2	21853,4				D_3	27861,3	–129,3 3,9692
	D_3	21681,5	171,9	4,4993		F_3	27425,1	
						F_4	27407,6	17,5 4,0020
						G_4	27721,5	
						G_5	27567,3	154,2 3,9902
					5 f	G_4	17787,9	
						G_5	17620,7	167,2 4,9910

* Termwerte in Tabelle 24 nach Fowler [21] + 530,00.
** Termwerte in Tabelle 24 und 25 nach Mihul [23], + 191,70.
*** Termwerte in Tabelle 24 und 25 nach Russell [22], + 530,00.

Grenze: $2s^2\,2p^2\,{}^1D_2$ (= — 19964).

$3s\ D_2$	•76578,6	−1,0		$3d\ S_1$	•27928,5		3,0273
D_3	•76579,6		2,1323	P_1	•29761,39	2,36	
$4s\ D_2$	•24263,9	−0,8		P_2	•29759,03		2,9711
D_3	•24264,7		3,1502	D_2	•30504,67	2,12	
$5s\ D_{23}$	5411		4,1590	D_3	•30502,55		2,9491
				F_3	•••32326,8	−3,2	
$3p\ P_1$	•51070,8			F_4	•••32330,0		2,8971
P_2	•51024,2	46,6	2,4866	G_4	•••30942,0	−1,2	
D_2	•53582,7			G_5	•••30943,2		2,9363
D_3	•53604,3	−21,6	2,4426	$4d\ S_1$	7554 ?		3,9938
F_3	•••54827,6			P_{12}	7940 ?		3,9661
F_4	•••54804,0	23,6	2,4230	D_{23}	8631		3,9179
				F_3	8811,7		
				F_4	8768,5	43,2	3,9085
				$4f\ P$	•••7287,0 ?		4,0133
				D	•••7491,8		3,9983
				F	•••7671,3		3,9853
				G	•••7868,8		3,9712
				H	•••7441,8		4,0020

Tabelle 25. O II, Quartette.

$2s^2\,2p^3$	S_2	283550,9		$2s\,2p^4$	P_1	163467,4	− 82,4
					P_2	163549,8	−163,4
					P_3	163713,2	

Grenze: $2s^2\,2p^2\,{}^3P_2$ (= 0); ${}^3P_1$ (+ 193); ${}^3P_0$ (+ 307).

$3s\ P_1$	•98315,54	105,32		$3d\ P_1$	••50948,33	−66,51	
P_2	•98210,22	158,52		P_2	••51014,84	−73,23	
P_3	•98051,70		2,1158	P_3	••51088,07		2,9312
$4s\ P_1$	•44924,58	105,22		D_1	••50839,20	34,28	
P_2	•44819,36	161,42		D_2	•50804,92	1,53	
P_3	•44657,94		3,1350	D_3	•50803,39	6,35	2,9450 (${}^3P_1$)
$5s\ P_1$	•••25857,2	104,2		D_4	•50797,04		2,9395
P_2	•••25753,0	165,9		F_2	•52254,85	54,03	
P_3	•••25587,1		4,1417	F_3	•52200,82	77,91	
				F_4	•52122,91	102,27	
$3p\ S_2$	•71388,96		2,4796	F_5	•52020,64		2,9047
P_1	•75204,73	46,10		$4d\ P_1$	28388,3	−21,7	
P_2	•75158,63	91,97		P_2	28410,0	−36,3	
P_3	•75066,66		2,4181	P_3	28446,3		3,9281
D_1	•76820,10	55,54		D_{23}	28655,7		3,9270 (${}^3P_1$)
D_2	•76764,56	91,56		F_4	29069,4?	109,2	
D_3	•76673,00	124,62		F_5	28960,2?		3,8932
D_4	•76548,38		2,3946	$5d\ P_{12}$	18082,7	−36,7	
$4p\ D_1$	••37783,10	48,49		P_3	18119,4		4,9217
D_2	••37734,61	86,56		D_{23}	18330,6		4,9194 (${}^3P_1$)
D_3	••37648,05	126,10					
D_4	••37521,95		3,4203				

• Termwerte in Tabelle 25 nach Fowler [21]. — 1948,30.

$5p\,P_2$	22289,2			$4f\,D_1$	***27638,9		
P_1	22196,6	92,6	4,4468	D_2	***27737,8	−98,9	
D_2	22592			D_3	27795,1	−57,3	
D_3	22509	83		D_4	***27859,5	−64,4	3,9692
D_4	22371	138	4,4295	F_2	***27467,4		
				F_3	***27463,3	4,1	
				F_4	***27427,8	35,5	
				F_5	***27414,7	13,1	4,0014
				G_3	27848,8?		
				G_4	27791,5	57,3	
				G_5	27723,3	68,2	
				G_6	***27573,4	149,9	3,9898
				$5f\,D_4$	17912		4,9502
				F_4	17566		
				F_5	17552	14	5,0006
				G_4	17860		
				G_5	17790	70	
				G_6	17626	164	4,9902

Tabelle 26. Totale Erregungsenergie der zweiquantigen Terme.

	O	N	C	B	Be	Li
$(1s^2)\ {}^1S_0$	3492726	2152548	1193811	575417	222077	43486
	430,863	**265,538**	**147,269**	**70,983**	**27,395**	**5,364**
$2p\ {}^2P_2$	2475624	1443733	738224	317878	107131	14904
$2s\ {}^2S_1$	2378717	1363010	673633	269486	75194	0
	293,439	**168,141**	**83,099**	**33,244**	**9,276**	
$2p^2\ {}^1S_0$	1748194	973881	469993	194502	71499	
${}^1D_2$	1692007	927396	433348	169202	56432	
${}^3P_2$	1673861	913820	424924	165524	59700	
$2s\,2p\ {}^1P_1$	1619083	869206	389825	140237	42565	
${}^3P_2$	1542359	805503	339868	103947	21984	
$2s^2\ {}^1S_0$	1460285	738511	287474	66840	0	
	180,141	**91,103**	**35,463**	**8,245**		
$2p^3\ {}^2P_2$	1124912	586294	259565	—		
${}^2D_3$	1091045	558958	241278	—		
${}^4S_2$	1067164	542291	232859	—		
$2s\,2p^2\ {}^2P_2$	1016613	501872	201481	—		
${}^2S_1$	1000255	486889	187309	—		
${}^2D_3$	962825	456909	165746	47857		
${}^4P_3$	907381	412822	133885	—		
$2s^2\,2p\ {}^2P_2$	836275	356060	90878	16		
[${}^2P_1$	835888	355886	90814	0]		
	103,115	**43,902**	**11,203**			
$2p^4\ {}^1S_0$	736384?	—	—			
${}^1D_2$	691371	—	—			
${}^3P_2$	676840	—	—			
$2s\,2p^3\ {}^1P_1$	603540	283979	—			
${}^3S_1$	590168	272343	105798			
${}^1D_2$	580131	261402	—			
${}^3P_2$	535463	226431	75254			

	O	N	C		O	N
$2s\,2p^3\ {}^3D_3$	513107	209451	64086	$\quad {}^4P_3$	229675	88109
$\quad {}^5S_2$	452976	163881	—	$2s^2\,2p^3\ {}^2P_2$	150304	28840
$2s^2\,2p^2\ {}^1S_0$	436265	149900	21647	$\quad {}^2D_3$	136645	19223
$\quad {}^1D_2$	413352	132529	10192	$\quad {}^4S_2$	109837	0
$\quad {}^3P_2$	393388	117345	42		**13,549**	
$\quad [{}^3P_0$	393081	117214	0]			
	48,490	**14,460**		$2p^6\ {}^1S_0$	—	
				$2s\,2p^5\ {}^1P_1$	—	
$2p^5\ {}^2P_2$	—	—		$\quad {}^3P_2$	123295	
$2s\,2p^4\ {}^2P_2$	322430	—		$2s^2\,2p^4\ {}^1S_0$	33792	
$\quad {}^2S_1$	305547	—		$\quad {}^1D_2$	15867	
$\quad {}^2D_3$	275825	—		$\quad {}^3P_2$	0	

Tabelle 27.

Ionisationspotentiale (in Volt). Bindungsenergie des n-ten Elektrons.

z / n	8 (O)	7 (N)	6 (C)	5 (B)	4 (Be)	3 (Li)	2 (He)	1 (H)
1	867,087	663,728	487,550	338,525	216,628	121,840	54,144	13,530
2	735,218	549,081	390,018	258,028	153,108	75,256	24,465	
3	137,424	97,397	64,169	37,740	18,119	5,364		
4	113,298	77,038	47,637	24,998	9,276			
5	77,026	47,201	24,260	8,245				
6	54,625	29,443	11,203					
7	34,941	14,460						
8	13,549							
Σ	2033,17	1478,35	1024,84	667,54	397,13	202,46	78,61	13,530

Von den früheren experimentellen Arbeiten über die hier behandelten Termsysteme sind die spätesten und ausführlichsten im folgenden Literaturverzeichnis enthalten. Außerdem mag auf das ausgezeichnete Sammelwerk von Robert F. Bacher und Samuel Goudsmit[1]) hingewiesen werden.

Literaturverzeichnis.

[1] Be I, Be II; F. Paschen u. P. G. Kruger, Ann. d. Phys. **8**, 1005, 1931.
[2] B I; E. W. H. Selwyn, Proc. Phys. Soc. **41**, 392, 1929.
[3] B II; B. Edlén, ZS. f. Phys. **73**, 476, 1931.
[4] B III; B. Edlén, ebenda **72**, 763, 1931.
[5] C I; A. Fowler u. E. W. H. Selwyn, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 34, 1928.
[6] C I; S. B. Ingram, Phys. Rev. **34**, 421, 1929.
[7] C I; F. Paschen u. P. G. Kruger, Ann. d. Phys. **7**, 1, 1930.
[8] C II; A. Fowler u. E. W. H. Selwyn, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 312, 1928.

[1]) „Atomic energy states as derived from the analysis of optical spectra" New York 1932.

[9] C II; I. S. Bowen, Phys. Rev. **34**, 534, 1929.
[10] C II, C III; I. S. Bowen, ebenda **38**, 128, 1931.
[11] C III; B. Edlén, ZS. f. Phys. **72**, 559, 1931.
[12] C IV; B. Edlén u. J. Stenman, ebenda **66**, 328, 1930.
[13] N I; E. Ekefors, ebenda **63**, 437, 1930.
[14] N II; A. Fowler u. L. J. Freeman, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 662, 1927.
[15] N II; L. J. Freeman, ebenda **124**, 654, 1929.
N II; vgl. [9].
[16] N III; L. J. Freeman, ebenda **121**, 318, 1928.
[17] N IV; L. J. Freeman, ebenda **127**, 330, 1930.
[18] N IV; B. Edlén, Nature **127**, 744, 1931.
[19] N V; B. Edlén u. A. Ericson, ZS. f. Phys. **64**, 64, 1930.
[20] O I; J. J. Hopfield, Phys. Rev. **37**, 160, 1931.
[21] O II; A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 476, 1926.
[22] O II; H. N. Russell, Phys. Rev. **31**, 27, 1928.
[23] O II, O III; C. Mihul, Ann. de phys. **9**, 261, 1928.
[24] O III; A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 317, 1928.
O IV; vgl. [17], O V vgl. [18], O VI vgl. [19].

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1933.

Über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Bromdampf und Jodchloriddampf.

Von **Karl Friedrich Luft** in Frankfurt a. M.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1933.)

Mit Hilfe einer Schwebungsmethode wird die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Bromdampf und von Jodchloriddampf untersucht. Für das Brommolekül ergibt sich das Dipolmoment Null bei einem möglichen Fehler $0{,}1 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. Die Ergebnisse der Untersuchungen anderer Autoren werden diskutiert und widersprechende Resultate zu klären versucht. Für Jodchlorid läßt sich das Dipolmoment durch Extrapolation zu $\mu = 0{,}5 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. bestimmen.

1. Einleitung.

Nach der Debyeschen Theorie der elektrischen Polarisation läßt sich die Molekularpolarisation durch die Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N \alpha + \frac{4}{9}\pi N \frac{\mu^2}{kT}$$

darstellen. Sie zerfällt also in zwei Bestandteile, in die temperaturunabhängige Deformationspolarisation, deren Größe die Polarisierbarkeit α bedingt, und in die sogenannte Orientierungspolarisation, welche dem Quadrat des Dipolmomentes μ und dem reziproken Wert der absoluten Temperatur proportional ist. Die quantenmechanischen Untersuchungen van Vlecks[1]) führen unter gewissen Voraussetzungen zu demselben Ergebnis. Der quantenmechanische Ausdruck für die Molekularpolarisation, der im wesentlichen durch die bei dem betreffenden Molekül auftretenden Übergangswahrscheinlichkeiten und Übergangsfrequenzen gegeben ist, läßt sich nämlich in einen hochfrequenten und einen niederfrequenten Bestandteil zerlegen. Der hochfrequente Bestandteil ist bei normalen Versuchstemperaturen durch die vom Grundzustand aus möglichen Elektronenübergänge nach höheren Zuständen bestimmt, während der niederfrequente durch die komplexe Struktur des Grundzustandes bedingt wird. Diese Zerlegung ist möglich, weil im allgemeinen die Energie eines Elektronensprungs den Wert von kT weit übertrifft, während die Aufspaltung des Grundzustandes,

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **30**, 31, 1927.

bedingt durch Rotation, Spin und Orientierung in einem äußeren Feld, sehr viel kleiner als kT ist. Bei normalen Versuchstemperaturen ist aber der hochfrequente Bestandteil unabhängig von der Temperatur, weil sich alle Moleküle praktisch im Elektronengrundzustand befinden und sich die in Frage kommenden Übergangswahrscheinlichkeiten auf Grund sehr allgemein gültiger quantenmechanischer Gesetze nicht ändern. Der niederfrequente Teil führt bei nicht zu tiefen Temperaturen, wo also z. B. die Rotationsaufspaltung vergleichbar wird mit kT, zu dem Debyeschen Ausdruck für die Orientierungspolarisation. Bei diesen Betrachtungen bleibt die Schwingung des Moleküls unberücksichtigt. Diese Vernachlässigung ist berechtigt, weil bei normalen Versuchstemperaturen nur wenige Schwingungsquanten angeregt sind und infolgedessen die Schwingung noch als harmonisch zu betrachten ist. Die Polarisation aber, welche harmonisch schwingende Teilchen hervorrufen, ist unabhängig von der Amplitude, also auch unabhängig von der Temperatur. Die experimentelle Prüfung der Theorie läßt sich am sichersten an Gasen ausführen. Bei der Ableitung wird nämlich vorausgesetzt, daß der Einfluß der von den Molekülen hervorgerufenen inneren Felder zu vernachlässigen ist, eine Forderung, die bei Gasen am besten zutrifft.

Wendet man nun die Ergebnisse der Theorie auf die zweiatomigen elementaren Gase an, so läßt sich bei Versuchstemperaturen, die bei den üblichen elektrischen Meßmethoden verwendet werden, Unabhängigkeit der Molekularpolarisation von der Temperatur erwarten. Ein Dipolmoment kann nämlich infolge des symmetrischen Baues der Moleküle nicht vorhanden sein, was theoretisch in der Symmetrieeigenschaft der Moleküleigenfunktion zum Ausdruck kommt. Allerdings stehen zur Prüfung nur wenige Elemente zur Verfügung, und zwar Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom und Jod. Bei Wasserstoff und Stickstoff hat sich die Theorie vollkommen bestätigt, bei Sauerstoff dagegen findet Stuart[1]) ein schwaches Anwachsen der Molekularpolarisation mit zunehmender Temperatur und führt dies auf eine Auflockerung des Moleküls durch Schwingung und Rotation zurück. Bei einer Versuchstemperatur von max. 184° C und bei der hohen Dissoziationswärme des O_2-Moleküls ist dies jedoch sehr unwahrscheinlich. Sehr widersprechend sind schließlich die experimentellen Befunde an den Halogenen. In der Tabelle 1 sind die bisherigen Messungen zusammengestellt. Allerdings sind sie in der überwiegenden Mehrzahl nicht an Halogenen im gasförmigen Zustand gewonnen worden.

---

[1]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928.

Tabelle 1.

Element	Versuchsbedingung	Befund	Literatur
Jod:	Gelöst in Benzol	Moment $= 1{,}2 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh.	[1])
	Gelöst in Schwefelkohlenstoff	„ $= 1{,}2 \cdot 10^{-18}$ „ „	[1])
	Gelöst in Hexan	„ $= 0$	[2])
	Gelöst in Cyclohexan	„ $= 0$	[2])
Brom:	Dampfförmig	Abnorm starke Temperatur- und Druckabhängigkeit der Molekularpolarisation	[3])
	Flüssig	Moment $= 0{,}40 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh.	[4])
	„	„ $= 0{,}49 \cdot 10^{-18}$ „ „	[5])
Chlor:	„	„ $= 0{,}13 \cdot 10^{-18}$ „ „	[6])
	„	„ $= 0{,}23 \cdot 10^{-18}$ „ „	[7])

Um die Widersprüche der Messungen in sich und gegen die Theorie aufzuklären, schien es wünschenswert, die Dielektrizitätskonstante der Halogene in Abhängigkeit von Temperatur und Druck erneut zu messen, und zwar im dampfförmigen Zustand, denn dieser gestattet den klarsten Einblick. Da die Halogene in ihrem Aufbau und in ihren Eigenschaften weitgehend ähnlich sind, wurde nur die Dielektrizitätskonstante des Bromdampfes als des am besten zugänglichen untersucht. Außerdem liegen über Bromdampf die Untersuchungen von Bramley (l. c., Tabelle 1) vor, die außerordentlich merkwürdige Ergebnisse zeigen und die daher eine Nachprüfung verlangen. Schließlich schien es noch von Interesse, die Dielektrizitätskonstante von Jodchloriddampf in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu untersuchen und so einen Übergang zwischen den Halogenen und den polaren Halogenwasserstoffen herzustellen.

2. *Meßmethode.*

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante erfolgte nach der empfindlichen, in zahlreichen Arbeiten[8]) schon beschriebenen Schwebungs-

[1]) I. W. Williams, Phys. ZS. **29**, 174, 1928.
[2]) H. Müller u. H. Sack, Phys. ZS. **31**, 815, 1930.
[3]) A. Bramley, Journ. Frankl. Inst. **202**, 23, 1926; **210**, 421, 1930; Phys. Rev. **25**, 858, 1925.
[4]) A. Anderson, Proc. Phys. Soc. **40**, 62, 1928.
[5]) D. Doborzynski, ZS. f. Phys. **66**, 668, 1930.
[6]) I. W. Williams u. R. I. Allgeier, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2416, 1927; nach Messungen von P. Eversheim, Ann. d. Phys. **13**, 492, 1904.
[7]) K. Zakrezewski u. D. Doborzynski, Bull. int. Acad. Pol. 1930, S. 300; nach Messungen von F. Linde, Wied. Ann. **56**, 546, 1895.
[8]) Zusammenstellung z. B. bei F. Maske, Phys. ZS. **30**, 197, 1929.

methode. Es genügt also, einige wesentliche Punkte hervorzuheben. Die Frequenz der beiden Sender betrug etwa $3 \cdot 10^6$ Hertz; die entstehende Schwebung wurde mit Hilfe eines Dreiröhrenempfängers einem Ton von 768 Hertz überlagert, den eine elektrisch angeregte Stimmgabel erzeugte. Die sekundäre Schwebung wurde mit Hilfe eines Vibrationsgalvanometers sichtbar gemacht und mit einem Lautsprecher abgehört. Beim Aufbau der Apparatur ging das Bestreben dahin, die Relativfrequenz, denn nur auf diese kommt es an, möglichst konstant zu halten. Da eine Änderung der Betriebsbedingungen nur dann stört, wenn sie auf beide Sender verschieden einwirkt, wurde Gleichheit der Schwingungskreise erstrebt. Um Gleichheit

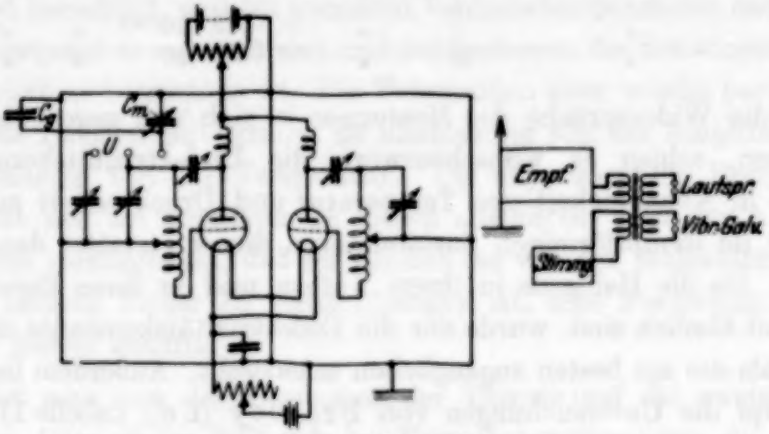


Fig. 1. Schaltbild.

der thermischen Verhältnisse zu erreichen, wurden die Sender in einen gemeinsamen Blechkasten eingebaut, nur durch eine Blechzwischenwand getrennt. Außerdem hielt ein Thermoregulator das Zimmer auf konstanter Temperatur ($\Delta t = \pm 0{,}2^0$). Als Senderöhren dienten zwei RE 134 mit möglichst gleichen Kennlinien. Diese Röhren mit einer an sich schon geringen Fadentemperatur wurden nicht voll geheizt, so daß die eigene Wärmeentwicklung keine nennenswerte Störung verursachen konnte. Beide Kreise erhielten ihren Heiz- und Anodenstrom aus gemeinsamen Batterien. Weitere Einzelheiten sind aus dem Schaltbild (Fig. 1) zu ersehen. Wären die beiden Sender vollkommen identisch, so dürfte die Änderung irgendeiner Betriebsbedingung keinen Einfluß auf die Frequenzdifferenz ausüben. Da sich jedoch diese völlige Gleichheit nur genähert herstellen läßt, so wird man trotzdem eine Änderung des Schwebungstons beobachten. So durchläuft seine Frequenz sowohl bei Vergrößerung der Heiz- wie auch der Anodenspannung ein Maximum. Um eine möglichst geringe Abhängigkeit von den Spannungen zu erreichen, wird man versuchen, sowohl mit der Heiz- wie auch mit der Anodenspannung an der Stelle eines solchen Maximums

zu arbeiten. Nun läßt sich dies im allgemeinen für beide Spannungen gleichzeitig nicht erreichen, da die Lage eines Maximums von beiden Spannungen abhängt. Verwendet man jedoch zur Abblockung der Anodenkreise Drehkondensatoren, so lassen sich bei geeigneter Einstellung derselben Heiz- und Anodenspannungen finden, bei denen die Frequenz für beide gleichzeitig ein Maximum besitzt. Die Schwebungsfrequenz hat also an diesem Arbeitspunkt eine minimale Abhängigkeit von Heiz- und Anodenspannungsschwankungen. Um eine Kontrollmöglichkeit der Konstanz zu schaffen, konnte für den Gaskondensator mit Hilfe eines speziell konstruierten Umschalters ein Luftkondensator substitutiert werden. Zumeist war jedoch eine beständige Umschaltung nicht nötig, da die Schwebungsfrequenz stundenlang bis auf einige Hertz konstant blieb.

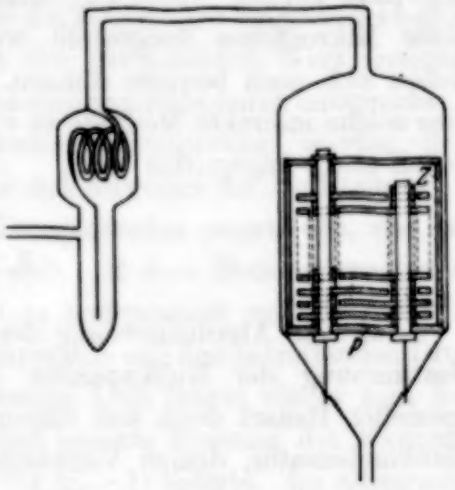


Fig. 2. Versuchskondensator

Der Gaskondensator[1]) wurde aus Reinnickel hergestellt (Fig. 2). Beide Plattensysteme greifen mit einem Luftspalt von 1 mm übereinander und sind auf der Glasplatte P befestigt. Der Kondensator wird nach außen durch den Nickelzylinder Z abgeschirmt, welcher mit dem geerdeten Plattensystem verschraubt ist. Die Nullkapazität betrug 180 ± 3 cm. Als Zuleitungen dienten Platindrähte, die außerhalb des Kondensatorgefäßes durch Hochfrequenzlitze ersetzt wurden. Der übliche Einschmelzdraht ließ sich als Zuführung nicht verwenden, da infolge der durch die hohe Permeabilität des Drahtes verursachten Verluste der Sender überhaupt aussetzte. Nickel als Kondensatormaterial hat sich gut bewährt, merkliche Änderungen der Nullkapazität ergaben sich nicht. Das Kondensatorgefäß saß in einem Ölbad, welches durch eine Heizwicklung auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Die Temperatur ließ sich auf $\pm 0{,}1^0$ konstant halten. Vom Gaskondensator führte ein Rohr zu einem Ausfriergefäß, in welches die zu untersuchende Substanz hineindestilliert wurde. Von ihm führten dann Leitungen über eine Abschmelzstelle zu der Destillationseinrichtung und zur Stahlpumpe. Die Anordnung besaß im ganzen zwei Hähne, die mit den Dämpfen in Berührung kamen. Es waren dies jedoch

[1]) In der Werkstatt des Physikalischen Instituts angefertigt.

solche mit schräger Bohrung, deren Küken nur in der Mitte und an den Enden schwach gefettet wurden, so daß die Dämpfe nicht in direktem Kontakt mit dem Hahnfett standen, sondern erst einen Diffusionsspalt zu überwinden hatten. Diese Vorsichtsmaßregel hatte zur Folge, daß bei der verhältnismäßig kurzen Zeit des Hindurchströmens keine wesentliche Zersetzung des Hahnfettes eintrat. Vom Kondensatorgefäß führte außerdem ein Quarz-Glasübergangsstück zu einem Differentialmanometer mit Quarzspirale, dessen äußere Druckkammer mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung stand. Der Druck in der Kammer konnte durch Verbindung mit der Pumpe bzw. mit der Außenluft dem Druck im Kondensatorgefäß angepaßt werden, wobei die Nullstellung des Spiralmanometers mit Hilfe eines Mikroskopes festgestellt wurde. Druckunterschiede von 0,1 mm ließen sich noch bequem ablesen. Zur Druckmessung war natürlich nur eine solche indirekte Methode zu verwenden, da Quecksilber von den Halogenen stark angegriffen wird.

3. Eichung.

Auf eine Absolutmessung der Kapazität wurde verzichtet, denn die Bestimmung der Nullkapazität des Gaskondensators wäre bei dessen spezieller Bauart doch nur ungenau geworden, und außerdem hätte der Meßkondensator, dessen Variationsbereich 0,35 cm betrug, in Zentimeter geeicht werden müssen, und zwar auf 0,0001 bis 0,0002 cm genau. Die Eichung mit Hilfe einer Ersatzschaltung und eines Normalkondensators würde bei einer Frequenz von $3 \cdot 10^6$ Hertz diese verlangte Genauigkeit nicht bringen, da die Selbstinduktion und die Kapazität der Zuleitungen sowie die Kapazitäten der verwendeten Kondensatoren, die ja im allgemeinen bei niederen Frequenzen geeicht sind, sich nicht genügend genau bestimmen lassen. Infolgedessen wurde das System Gas—Luftkondensator mit Luft bei Zimmertemperatur geeicht und dabei der von Stuart (l. c.) sehr exakt bestimmte Wert $(\varepsilon - 1) = 582 \cdot 10^{-6}$ zugrunde gelegt. Die zur Eichung benutzte Luft wurde durch Natronlauge, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd und durch ein Ausfriergefäß geleitet, um sie von Wasserdampf und Kohlensäure zu befreien. Der Meßkondensator wurde direkt in Einheiten $(\varepsilon - 1) \cdot 10^6$ mit einem Fehler $(\varepsilon - 1) \cdot 10^6 = 1$ geeicht. Bis zur höchsten Versuchstemperatur nahm die Kapazität des Gaskondensators um 2,5‰ zu. Dieser kleinen Änderung wurde die Zunahme der Nullkapazität gleich gesetzt und eine entsprechende Korrektion an den gemessenen $(\varepsilon - 1)$-Werten angebracht.

4. *Gang der Messung.*

Die Glasapparatur wurde ausgepumpt und ausgeheizt, um Fremdgase, besonders Wasserdampf, zu entfernen. Darauf wurde die zu untersuchende Substanz in ein Vorratsgefäß destilliert. Von dort aus erfolgte im Hochvakuum eine besonders langsame Destillation durch im Sauerstoffstrom sublimiertes Phosphorpentoxyd in ein zweites Vorratsgefäß. Der Dampfdruck wurde dabei so niedrig gehalten, daß sie für einen Vorrat von ungefähr $^1/_2$ ccm eine Zeit von etwa 4 Tagen erforderte. Von dem Vorratsgefäß gelangte die Substanz schließlich in das Ansatzgefäß des Gaskondensators.

Bei Beginn einer Messung befand sich das Ansatzgefäß auf der Temperatur der flüssigen Luft. Sodann wurde die Temperatur langsam gesteigert, bis der Sättigungsdruck der Substanz den gewünschten Wert erreichte. Gleichzeitig mußte der Ausschlag des Quarzmanometers durch entsprechende Erhöhung des Druckes in der Druckkammer kompensiert werden, denn bei zu großen Druckdifferenzen änderte sich zuweilen die Nullstellung des Manometers. War dann Konstanz des Dampfdruckes eingetreten, was nach 20 bis 30 Minuten der Fall war, so wurde mit dem Meßkondensator die Kapazitätsänderung des Gaskondensators kompensiert und so der Wert von $(\varepsilon - 1)$ für die jeweilige Versuchstemperatur und den betreffenden Druck bestimmt. Kondensation mit Hilfe flüssiger Luft führte wieder zum Ausgangspunkt zurück. Sodann wurde eine erneute Messung der Kapazität vorgenommen, die einen zweiten Wert für $(\varepsilon - 1)$ lieferte. Im allgemeinen ergaben sich kleine Differenzen zwischen Aufwärts- und Abwärtsmessung, die in erster Linie geringen Temperaturschwankungen zuzuschreiben waren. Durch Mittelwertbildung wurden diese Fehler herabgemindert. Auch zeigten sich, wenigstens bei den tieferen Temperaturen, bei Brom kleine Adsorptionseffekte. Der durchschnittliche Fehler der Werte $(\varepsilon - 1)$ betrug etwa $2 \cdot 10^{-6}$. Allerdings gab es zuweilen auch größere Abweichungen, welche wahrscheinlich auf Frequenzänderungen infolge Erschütterungen zurückzuführen waren. Die große Wärmekapazität des Nickelkondensators brachte es mit sich, daß es außerordentlich lang (12 bis 14 Stunden) dauerte, bis er die Temperatur des Bades angenommen hatte.

5. *Meßresultate.*

a) Brom. Das verwendete Brom war ein Präparat für Analyse von Merck. Bei den ersten Versuchen wurde die Substanz nur einmal im Vakuum bei etwa -10^0 destilliert und dann sofort zur Messung verwendet. Bei $21{,}3^0$ C stieg $\varepsilon - 1 = f(p)$ wesentlich stärker als linear an und auch

bei 67,2° war noch ein merkliches Abweichen vom linearen Verlauf festzustellen. Die Abnahme von $(\varepsilon - 1)$ war bei einem bestimmten Druck beim Übergang von der niederen zur höheren Temperatur wesentlich größer als der Dichteverminderung nach dem idealen Gasgesetz entsprach. Eine Wiederholung mit einer Br_2-Probe, die einer ähnlichen unzureichenden Reinigung unterworfen war, ergab analoges Verhalten, wobei jedoch die zuerst erhaltenen Werte nicht gut reproduziert wurden. Selbst das Destillat, welches einige Zeit über reinem P_2O_5 gestanden hatte, verhielt sich in gleicher Weise. Es lag nahe, diese Erscheinung auf eine Verunreinigung des

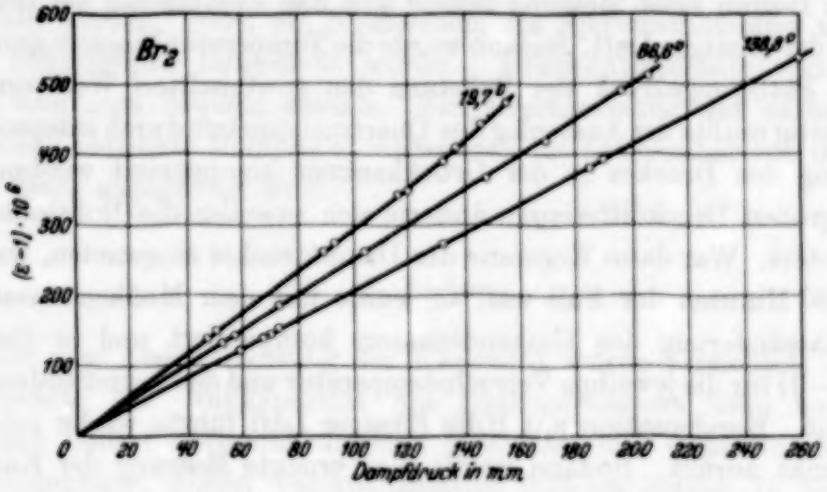


Fig. 3.

Br_2 durch Wasser zurückzuführen. Infolgedessen wurde das Brom der schon unter 4 erwähnten Destillation und Trocknung unterworfen. Die Meßresultate bei drei verschiedenen Temperaturen zeigt Fig. 3. Bei den höheren Temperaturen steigt $(\varepsilon - 1)$ streng linear an, nur bei Zimmertemperatur ist oberhalb $p = 120$ mm ein stärkeres Ansteigen zu beobachten, und zwar ist bei $p = 150$ mm $(\varepsilon - 1)$ um 4% größer, als es dem linearen Verlauf entspricht. Da nach der Clausius-Mosottischen Beziehung für die hier in Frage kommenden Wertbereiche $(\varepsilon - 1)$ der Dichte proportional zu setzen ist, so bedeutet dieser stärkere Anstieg bei Zimmertemperatur eine entsprechende Abweichung von der idealen Gasgleichung, während bei den höheren Temperaturen bis zu den größten gemessenen Drucken die ideale Gasgleichung gültig ist. Es ist nun noch zu entscheiden, ob das Verhalten des Dampfes bei Zimmertemperatur wirklich auf eine Abweichung von der idealen Dichte im van der Waalsschen Sinne oder auf Adsorptionserscheinungen zurückzuführen ist. Leider gestatten die nur ziemlich ungenau bekannten kritischen Konstanten des Broms keine zuverlässige Reduktion

mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung. Obwohl der Dampf bei 150 mm Druck der Sättigung nahe ist, so wird man in erster Linie doch Adsorptionserscheinungen verantwortlich machen, da ein so starkes Umbiegen der Isotherme nicht anzunehmen ist. Das aus den Messungen hervorgehende Verhalten der Dichte steht in guter Übereinstimmung mit den Dichtebestimmungen von Perman[1]), der auch in entsprechenden Temperatur- und Druckgebieten ideale Dichte gefunden hat. Zur Bestimmung der Molekularpolarisation läßt sich also die ideale Gasgleichung verwenden, sofern man die bei Zimmertemperatur oberhalb 120 mm gemessenen Punkte nicht benutzt. Da $(\varepsilon + 2)$ in genügender Näherung gleich 3 gesetzt werden kann, so wird die Molekularpolarisation

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\varrho} \text{ cm}^3.$$

In der Tabelle 2 sind die Meßresultate wiedergegeben. Statt der Einzelmeßpunkte sind für die verschiedenen Temperaturen in Spalte 2 gleich die Mittelwerte angegeben, die durchschnittlich aus acht Einzelmessungen entstanden sind. Aus Spalte 3 ersieht man den maximalen Dampfdruck, bis zu dem gemessen wurde, und schließlich aus Spalte 4 die Molekularpolarisation.

Tabelle 2.

t °C	$\frac{\varepsilon - 1}{P} \cdot 10^6$	P max.	P
19,7	2,909	121,0	17,77
62,7	2,532	95,0	17,74
66,6	2,505	205,5	17,75
93,3	2,313	112,5	17,68
138,8	2,066	263,5	17,75

Innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit ist also die Molekularpolarisation als unabhängig von der Temperatur anzusehen. Als wahrscheinlicher Wert für das Dipolmoment des Brommoleküls ergibt sich somit der Wert $\mu = 0$. Auf jeden Fall ist, wenn man die Streuung der Meßpunkte berücksichtigt, der nach den Messungen noch zulässige Wert $\mu < 0{,}1 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. Für den mittleren Wert der Molekularpolarisation ergibt sich $P = 17{,}74 \pm 0{,}4$ cm^3, wobei sich der mittlere Fehler aus dem der Relativmessung Brom—Luft und dem von Stuart (l. c.) angegebenen Fehler der Absolutmessung von Luft zusammensetzt. In der Tabelle 3 sind die Werte für P,

[1]) E. P. Perman, Proc. Roy. Soc. London (A) **48**, 45, 1890.

sowie für die Molekularrefraktion R (D-Linie) des flüssigen und gasförmigen Zustandes von Br_2 zusammengestellt.

Tabelle 3.

P (flüssig)	= 21,93 cm³	Doborzynski (l. c.) für $t = 0$.
	= 21,3 „	Anderson (l. c.) für $t = 0$.
R (flüssig)	= 18,79 „	ber. a. Gmelin, Handb. d. anorgan. Chem. Bd. Brom, S. 85.
P (gasförmig)	= 17,74 „	nach obiger Messung.
R (gasförmig)	= 17,44 „	ber. a. Gmelin, Handb. d. anorgan. Chem. Bd. Brom, S. 85.

Ältere Messungen der Dielektrizitätskonstanten des flüssigen Broms von Schlundt[1]) und von Schmidt[2]) ergeben Werte für die Molekularpolarisation, welche verhältnismäßig gut mit denjenigen von Anderson und Doborzynski übereinstimmen, während der von Walden[3]) etwa 30% größer ist. Beim Vergleich der Molekularpolarisation mit der Molekularrefraktion ist zu berücksichtigen, daß die letztere für die D-Linie angegeben und noch nicht auf $\lambda = \infty$ extrapoliert ist. Es sind auch eingliedrige Dispersionsformeln hierfür angegeben worden[4]), allerdings werden diese nicht sehr zuverlässige Werte liefern, da die verwendeten Spektrallinien noch im Bereich der Bandenabsorption des Broms liegen. So errechnet sich aus dem von Cuthbertson[4]) angegebenen $n_\infty = 1{,}001093$ für Bromdampf die Molekularrefraktion zu $R = 16{,}8$ cm³. Während bei H_2, O_2 und N_2 die Clausius-Mosottische bzw. Lorentz-Lorenzsche Beziehung gut erfüllt ist, ergeben sich bei den Halogenen nach den vorhandenen Messungen starke Unterschiede. In Tabelle 4 sind die bisher ermittelten Werte zusammengestellt.

Tabelle 4.

	R (Gas)	R (Flüssigkeit)	P (Gas)	P (Flüssigkeit)
Chlor . .	11,5	11,1	—	11,8
Brom . .	17,4	18,5	17,7	21,6
Jod . . .	32,3	etwa 31	—	zu unsicher

Die Werte für Chlor und Jod sind aus den Angaben in Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, berechnet. R bezieht sich immer auf die D-Linie.

[1]) H. Schlundt, Journ. phys. Chem. **5**, 157, 503, 1901.
[2]) W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919, 1902; **11**, 144, 1903.
[3]) P. Walden, ZS. f. phys. Chem. **70**, 569, 1910.
[4]) C. Cuthbertson, Phil. Mag. **25**, 594, 1913.

Es sind nun die Meßergebnisse zu diskutieren, welche auf ein Dipolmoment der Halogene schließen lassen und die somit im Widerspruch mit der vorliegenden Arbeit stehen. Bei Jod, welches nur in Lösung gemessen wurde, haben schon Müller und Sack (l. c.) darauf hingewiesen, daß die sich widersprechenden Resultate $\mu = 1{,}2 \cdot 10^{-18}$ bei Auflösung in Benzol und Schwefelkohlenstoff und $\mu = 0$ in Hexan und Zyklohexan auf Wechselwirkung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sind. Ohne genaue Kenntnis dieses Wechselwirkungsmechanismus lassen sich jedoch keine Schlüsse auf die Natur des gelösten Stoffes ziehen. Über Brom im Gaszustand liegen nur die Messungen von Bramley (l. c.) vor. Er findet starke Temperatur-, Druck- und Feldstärkeabhängigkeit der Molekularpolarisation sowie ein ultrarotes Absorptionsgebiet. Diese Meßresultate sind so unwahrscheinlich, daß sie sich nur durch Versuchsfehler bzw. durch starke Verunreinigungen erklären lassen[1]). Von den Arbeiten über flüssiges Brom erhebt den größten Anspruch auf Genauigkeit diejenige von Doborzynski (l. c.). Er findet, daß die Molekularpolarisation im Temperaturintervall 0^0 bis 54^0 C der Beziehung $P = 16{,}47 + 1493/T$ gehorcht. Unter Annahme der Anwendbarkeit der Debyeschen Theorie errechnet er ein Dipolmoment des Brommoleküls im Betrage von $0{,}49 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. Es erhebt sich nun die Frage, ob man diese Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation erklären kann, ohne das Vorhandensein eines Dipolmomentes anzunehmen. Nicht ausgeschlossen scheint nach den Angaben Doborzynskis über die Reinigung des verwendeten Broms eine Verunreinigung durch Wasser zu sein. Denn es ist nicht anzunehmen, daß ein längeres Stehenlassen des Broms über P_2O_5 ausreicht, um alle Feuchtigkeit zu beseitigen, sondern erst unter Zuhilfenahme einer Hochvakuumdestillation bei vorangehendem gründlichen Ausheizen der Apparatur kann man mit genügend trockenem Brom rechnen. Auch bei den Messungen von Anderson (l. c.), die an sich nur ein Dipolmoment von $0{,}40 \cdot 10^{-18}$ ergeben, ist die Verwendung garantiert trockenen Broms nicht sichergestellt. Infolgedessen läßt sich eine Entscheidung über das Verhalten der Molekularpolarisation des flüssigen Broms noch nicht fällen. Beim Chlor, bei dem bisher nur der flüssige Zustand untersucht wurde, ist die Situation ähnlich. Hier haben Williams und Allgeier (l. c.) ein Moment von $0{,}13 \cdot 10^{-18}$, Doborzynski und Zakrezewski (l. c.) ein solches von $0{,}23 \cdot 10^{-18}$ errechnet. Diese starke Diskrepanz sowie die an sich schon geringe Größe des Effektes machen es wahrscheinlicher, die Ursache der Abnahme der Molekular-

[1]) Siehe auch L. Pauling, Phys. Rev. **27**, 181, 1926.

polarisation in Meßfehlern bzw. Verunreinigungen zu suchen, als sie einem Dipolmoment zuzuschreiben.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes aussagen: die Molekularpolarisation der gasförmigen Halogene ist, sofern sich die Meßresultate an Bromdampf auf die anderen Halogene verallgemeinern lassen, unabhängig von der Temperatur. Das Halogenmolekül besitzt somit kein Dipolmoment, eine Tatsache, die vom theoretischen Standpunkt aus selbstverständlich erscheint. Die Messungen an flüssigen und gelösten Halogenen dagegen lassen noch keine endgültigen Schlüsse zu. Der Mechanismus der Lösungen, d. h. die Abhängigkeit der Molekularpolarisation vom Lösungsmittel und die Art der Wechselwirkung müßten besser bekannt sein, sowie die Untersuchungen des flüssigen Zustandes unter ganz exakten Bedingungen ausgeführt werden.

b) Jodchlorid. Die Substanz, ebenfalls von Merck bezogen, wurde in der schon beschriebenen Weise destilliert und getrocknet. Da JCl, bei tiefen Temperaturen allerdings nur sehr wenig, in J_2 und Cl_2 dissoziiert, muß man im Destillat mit einer Anreichung des flüchtigen Chlors rechnen. Daher wurde vor dem Eindestillieren des JCl in das Ansatzrohr eine kleine Menge Jod sublimiert, so daß klare Gleichgewichtsverhältnisse vorhanden waren und bei den Versuchen immer mit dem Jodsättigungsdruck gerechnet werden konnte. Die Messungen der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten erfolgten bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 60° und 162° C. Da in diesen ($\varepsilon - 1$)-Werten der Anteil des durch Dissoziation entstandenen Chlordampfes sowie derjenige des gesättigten Joddampfes enthalten ist, wurden diese Anteile eliminiert. Dies geschah mit Hilfe der von Morris und Yost[1]) angegebenen Dampfdruckformel und Gleichgewichtskonstanten. Der Chlorpartialdruck wurde bei der jeweiligen Temperatur des Ansatzgefäßes mit der Beziehung

$$[Cl_2] = \frac{K[JCl]^2}{[J_2]}$$

ermittelt. Dann wurde für Chlor und Jod das Quadrat des Brechungsindex der Dielektrizitätskonstanten gleichgesetzt und mit den Partialdrucken und den zugehörigen ($\varepsilon - 1$)-Werten die Meßergebnisse reduziert. Dieses Verfahren ist sicher hinreichend genau, da es sich nur um kleine Korrektionen handelt. Den Verlauf der Kurven zeigt Fig. 4.

---

[1]) M. Morris u. D. Yost, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 2250, 1932.

Sie ergeben ein wesentlich anderes Bild als bei Brom. Obwohl auch schon bei der tiefsten Temperatur der Dampf weit von der Sättigung entfernt ist, zeigen die Kurven mit sinkender Temperatur ein verstärktes Abweichen vom linearen Verlauf. Es erhebt sich nun die Frage, wie man dieses Verhalten erklären soll. Es lassen sich die verschiedensten Gründe anführen, die alle gleichsinnig wirken, und zwar das Vorhandensein von Verunreinigungen, besonders von Wasser, die Abweichung vom idealen Gasgesetz infolge van der Waalsscher Kräfte und Assoziation, die Bildung von druckabhängigen Adsorptionsschichten und schließlich die Existenz einer Reaktion, die zu einer Substanz mit höherer Dielektrizitätskonstante führt. Eine nennenswerte Verunreinigung durch Wasser ist bei der beschriebenen Trocknung nicht anzunehmen, ebenso ist eine so starke Abweichung vom idealen Gasgesetz nicht wahrscheinlich, da selbst bei Dämpfen mit starkem Dipolmoment die Abweichung nur wenige Prozent beträgt, selbst bei wesentlich höheren Drucken. Wie Wolf[1]) durch Messungen an Wasserdampf gezeigt hat, können leitfähige Adsorptionsschichten eine starke Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten vortäuschen, indem sie den Übergangswiderstand der Plattenisolation herabsetzen und so die Senderfrequenz beeinflussen. Da JCl im flüssigen Zustand eine erhebliche Leitfähigkeit besitzt[2]), lag die Vermutung nahe, den Effekt auf eine solche Schicht zurückzuführen. Zur Kontrolle wurde, wie bei Wolf (l. c.) die Leitfähigkeit des Kondensators gemessen, und zwar wurde dem Gaskondensator ein variabler Kondensator und Wulfsches Elektrometer parallel geschaltet und die Rückgangsgeschwindigkeit gemessen. Bei 63^0 C und $p = 0$ (Ansatzgefäß auf der Temperatur der flüssigen Luft) errechnete sich ein Widerstand von etwa $3 \cdot 10^{11}\,\Omega$, der mit wachsendem Dampfdruck stark abnahm und bei $p = 115$ mm nur noch $10^{10}\,\Omega$ betrug. Bei 99^0 C und $p = 0$ war der Widerstand $3 \cdot 10^{10}\,\Omega$ und für $p = 110$ mm immer noch $2 \cdot 10^{10}\,\Omega$. Es scheint sich also bei niederen Temperaturen in der Tat eine leitfähige Adsorptionsschicht auszubilden. Immerhin ist die Widerstandsabnahme selbst bei 60^0 noch viel zu gering, um einen Einfluß auf die Senderfrequenz auszuüben. Wie durch Versuche mit verschieden großen Widerständen annähernd gleicher Kapazität festgestellt wurde, fängt der Einfluß eines dem Gaskondensator parallel geschalteten Widerstandes erst bei $10^6\,\Omega$ an merklich zu werden. Infolgedessen ist eine Erklärung durch eine leitfähige Adsorptionsschicht hinfällig. Auch bei den

[1]) K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **83**, 884, 1927.
[2]) L. Bruner u. E. Bekier, ZS. f. Elektrochem. **18**, 369, 1912.

Messungen der Dielektrizitätskonstanten deutete nichts auf den Einfluß einer solchen Schicht hin, die Kapazität des Gaskondensators war vor dem Einlassen und nach dem Abpumpen des Dampfes bis auf kleine Schwankungen dieselbe. Infolgedessen bleibt noch als letzte Erklärungsmöglichkeit die Bildung eines Stoffes höherer Dielektrizitätskonstante. In erster Linie kommt die Reaktion $3\,JCl = JCl_3 + J_2$ in Frage, eventuell auch eine Polymerisation zu $(JCl)_n$. Nach älteren Messungen[1]) ist das Molekül JCl_3 nur im flüssigen Zustand beständig. Allerdings sind dem Verfasser keine genauen Dampfdichtebestimmungen unterhalb 100° C bekannt. Für die

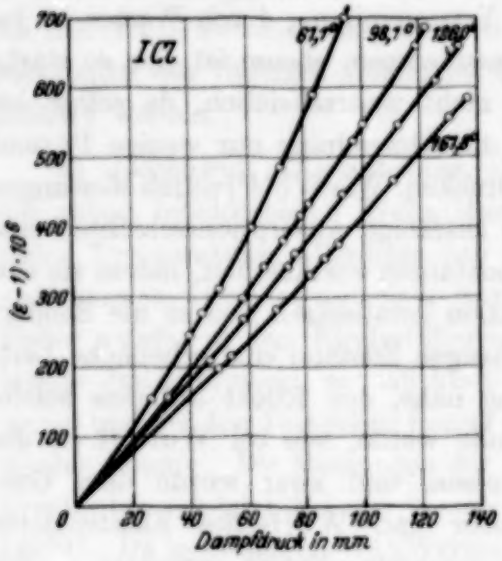


Fig. 4.

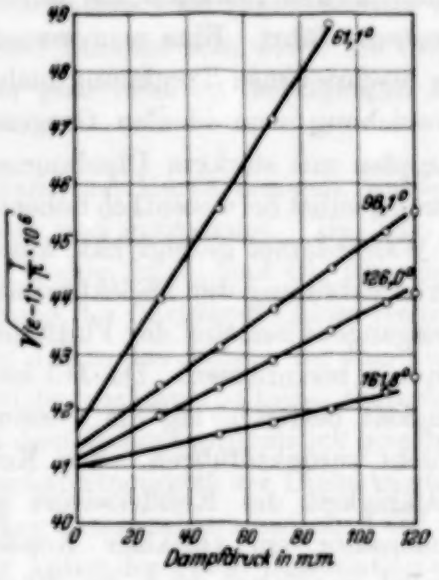


Fig. 5.

Existenz eines von JCl verschiedenen Moleküls sprechen die Untersuchungen von Curtis und Darbyshire[2]), welche im langwelligen Absorptionsspektrum des JCl ein Kontinuum finden, das weder dem JCl noch dem J_2 noch dem Cl_2 zugeordnet werden kann. Wie auch der Verlauf der $(\varepsilon - 1)$-Kurven zu deuten ist, so werden auf jeden Fall direkte Schlüsse auf den Wert der Molekularpolarisation des JCl unmöglich gemacht. Es ist daher zu untersuchen, ob eine Extrapolation auf $p = 0$ zum Ziel führt. Es wurden die einer vergrößerten Darstellung von $(\varepsilon - 1) = f(p)$ entnommenen Werte von $(\varepsilon - 1)\cdot T/p$ aufgetragen, die bis auf eine Konstante der Molekularpolarisation entsprechen. Da sich der Einfluß der Meßfehler bei den niederen

[1]) W. Stortenbeker, ZS. f. phys. Chem. **3**, 11, 1889; J. Hannay, Journ. Chem. Soc. London **11**, 815, 1875; P. Mellikoff, Ber. d. D. Chem. Ges. **8**, 490, 1875; B. J. Karsten, ZS. f. anorg. Chem. **53**, 365, 1907.

[2]) W. E. Curtis u. O. Darbyshire, Trans. Faraday Soc. **27**, 77, 1931.

Druck- bzw. $(\varepsilon - 1)$-Werten in steigendem Maße geltend macht, entsprechen die zugehörigen Punkte der $(\varepsilon - 1) \cdot T/p$-Kurven mehr einer Schätzung als einer Messung. Da die $(\varepsilon - 1) \cdot T/p$-Kurven noch schwach konkav sind, wurde in Fig. 5 $\sqrt{(\varepsilon - 1) \cdot T/p}$ aufgetragen und damit, von den höchsten Punkten abgesehen, eine Reduktion auf Gerade erreicht. Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante selbst läßt sich somit darstellen durch die Beziehung $(\varepsilon - 1) \cdot 10^6 = ap + bp^2 + cp^3$, wobei die Konstanten in der Tabelle 5 wiedergegegeben sind.

Tabelle 5.

T^0 K	a	b	c
334,3	5,20	$195 \cdot 10^{-3}$	$18 \cdot 10^{-4}$
371,3	4,61	$77 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
399,2	4,26	$49 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
435,0	3,86	$24 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$

Unter der Annahme, daß alle Störeinflüsse von höherer als erster Ordnung verschwinden, wird die Molekularpolarisation des JCl

$$P = \frac{a \cdot T \cdot R}{3} \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3, \quad R = 6{,}25 \cdot 10^4 \left(\frac{mm_{\mathrm{Hg}}\,\mathrm{cm}^3}{\mathrm{Grad}}\right).$$

Nach der Debyeschen Theorie muß $P \cdot T$ eine Gerade sein. Diese Forderung ist trotz der unsicheren Extrapolation gut erfüllt. Es ergibt sich für $P = (31 + 1700/T)\,\mathrm{cm}^3$ und damit ein Dipolmoment von $0{,}5 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. Der Wert für die Deformationspolarisation $P = 31\,\mathrm{cm}^3$ erscheint im Vergleich mit denjenigen von Jod und Chlor zu groß, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß keine gute Additivität der Atompolarisationen zu erwarten ist und die polare Natur des JCl eine erhöhte Deformationspolarisation wahrscheinlich macht. Immerhin dürfte der Wert für das Dipolmoment von $0{,}5 \cdot 10^{-18}$ eher zu klein als zu groß sein. Somit nimmt das Moment bei Übergang von Jodwasserstoff ($\mu = 0{,}38 \cdot 10^{-18}$) zum JCl zu, während es in der Richtung HCl—HJ stark abnimmt[1]).

Diese Abnahme läßt sich bekanntlich im Sinne der Fajansschen Anschauung durch die zunehmende Deformierbarkeit des Halogens verstehen, welche der Asymmetrie der Ladungsverteilung entgegenwirkt. Infolgedessen wird man eine Zunahme des elektrischen Momentes erwarten, wenn man den stark deformierend wirkenden Wasserstoff im HJ durch

[1]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.

Chlor ersetzt, eine Erwartung, die auch durch die vorliegende Untersuchung bestätigt wird.

Die vorliegende Arbeit wurde von Wintersemester 1930/31 bis Wintersemester 1932/33 im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Wachsmuth und Herrn Prof. Dr. K. W. Meissner statte ich meinen herzlichsten Dank ab für die dauernde Förderung und das rege Interesse an dieser Arbeit. Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Dr. W. Graffunder, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Die Lichtbogenwiederzündung als Durchschlag in stark ionisierten Gasen.

Von **Gregory Timoshenko** in Ann Arbor, Michigan.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1933.)

Der Vorgang der Wiederzündung kurzer metallischer Wechselstromlichtbogen, der als Durchschlag in stark ionisiertem Gase aufgefaßt werden kann, wird mittels Potentialmessungen in der Gasstrecke während des Stromnulldurchganges untersucht. Der Vorgang spielt sich ab in etwa $50 \cdot 10^{-6}$ sec. Die Potentialverteilung zeigt die Ausbildung einer Glimmentladung, die der neuen Bogenentladung vorhergeht, und den Aufbau einer positiven Raumladungsschicht an der jeweiligen Kathode der Entladung, von der die gesamte an den Bogenelektroden während des Stromnulldurchganges auftretende Potentialdifferenz von einigen hundert Volt getragen wird; der Rest der Gasstrecke stellt dabei ein dem Bogenplasma ähnliches Gas dar. Versuche mit Strömen von 300 bis 3000 Amp. deuten auf den Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Durchschlag auch bei stärkster Vorionisation des Gases. Eine kritische Übersicht der für die Theorie der Lichtbogenwiederzündung wichtigsten Resultate anderer Autoren wird gegeben.

Der Durchschlag in Gasen bei vorhandener starker Vorionisation ist von besonderem Interesse für die allgemeine Theorie dieses Vorganges, weil die Anfangsbedingungen in diesem Falle theoretisch leichter zu erfassen sind als in dem Fall eines praktisch nichtionisierten Gases.

Die Fragen, die hierbei auftreten, sind die folgenden: 1. Die Ausbildung der Raumladungen, die den Übergängen von der Townsend- zur Glimmentladung und von der Glimm- zur Bogenentladung vorhergehen. 2. Der Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Durchschlag bei starker Vorionisation des Gases.

Die Wiederzündung eines metallischen Wechselstromlichtbogens, die nach dem Stromnulldurchgang stattfindet, kann als Durchschlag in äußerst stark ionisiertem Gase aufgefaßt werden. Der Vorgang der Wiederzündung illustriert alle Entwicklungsstadien der Bogenentladung und weist den Übergang von der Townsend- zur Glimmentladung, sowie auch den von der Glimm- zur Bogenentladung auf.

In dem ersten Abschnitt vorliegender Arbeit sind neben der Theorie der Wiederzündung Versuche über das Verhalten kurzer metallischer Wechselstromlichtbogen beschrieben. Der Vorgang der Wiederzündung ist hierbei mittels metallischer Sonden in der Lichtbogenstrecke untersucht worden. Weiter folgt die Diskussion der Versuchsergebnisse, sowie ein Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren. Am Schluß sind die Möglichkeiten dieser Methode zur Erforschung des Durchschlags in stark ionisierten Gasen besprochen worden.

I. Die Potentialverteilung in der Wiederzündungsperiode.

a) Theorie der Wiederzündung. Die von Slepian aufgestellte Theorie der Wiederzündung kurzer metallischer Wechselstromlichtbogen[1]), die auch experimentell aufs beste bestätigt wurde[2]), besagt, daß die Wiederzündung des Lichtbogens in einem Stromkreis von zwei voneinander wesentlich unabhängigen Faktoren vorbestimmt ist: 1. dem Ausgleichsvorgang der Spannung an den Bogenelektroden während des Stromnulldurchganges und 2. dem Anwachsen der „dielektrischen Festigkeit" des Gases zwischen den Elektroden während derselben Zeitperiode.

Die Ausgleichsspannung, die an den Bogenelektroden in der Wiederzündungsperiode des Bogens auftritt, hängt von den Konstanten des Stromkreises ab und kann prinzipiell stets berechnet werden. Durch Einführung in die Rechnung von vereinter anstatt verteilter Kapazität und durch den Gebrauch von eisenfreien Induktionsspulen vereinfachen sich die nach der Kirchhoffschen Regel aufgestellten Gleichungen für die Momentanwerte der Spannung zu linearen Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten. Das allgemeine Integral der entsprechenden homogenen Differentialgleichung stellt alsdann den Ausgleichsvorgang an den Bogenelektroden dar.

Die „dielektrische Festigkeit" des Gases während des Stromnulldurchganges kann in Volt ausgedrückt werden, denen das Gas zwischen den Elektroden zu widerstehen vermag, ohne daß ein Bogen sich ausbildet. Diese Größe muß experimentell bestimmt werden und ist im allgemeinen eine Funktion mehrerer Parameter (Stromstärke, Bogenlänge u. dgl.) und der Zeit. Diese Funktion wird als Slepianscher Wiederzündungsort bezeichnet.

Die beiden Faktoren, die die Wiederzündung des Bogens bestimmen, können somit in einem Spannungs-Zeit-Diagramm als Funktionen der Zeit dargestellt werden; der Schnittpunkt beider Kurven ergibt alsdann den Zündungspunkt der neuen Entladung.

b) Grundlegende Versuche. Die grundlegenden Versuche wurden an einem Kupferbogen in Luft bei Atmosphärendruck ausgeführt[3]). Der Stromkreis (Fig. 1) war stark induktiv, so daß der Bogenstrom der erzeugten Spannung um fast $\pi/2$ nacheilte. C_L bezeichnet dabei die verteilte Kapazität

---

[1]) J. Slepian, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **47**, 1398, 1928; Elektrot. ZS. **50**, 686, 1929.

[2]) T. E. Browne u. F. C. Todd, Phys. Rev. **36**, 726, 732, 1930.

[3]) Siehe die Dissertation des Verfassers: „Potential distribution in a metallic A. C. arc during the re-ignition period" University of Michigan, 1932.

der eisenfreien Induktionsspule von der Induktivität L[1]). Die Zahlengrößen waren folgende: $L = 0{,}068$ H; $C_L = 610 \cdot 10^{-12}$ F; $R = 1000\ \Omega$; Spannung der Stromquelle $E_{\text{eff.}} = 660$ Volt, und deren Ergiebigkeit $= 10$ kVA; Frequenz des Stromes $= 60$ Hertz; Bogenstrom $I_{\text{eff.}} = 25$ Amp.; Bogenlänge $= 2$ cm. Bei diesen Versuchsbedingungen war der Stromkreis aperiodisch gedämpft für alle Werte von $R < 4000\ \Omega$, und die Ausgleichsspannung, die an den Bogenelektroden während des Stromnulldurchganges auftrat, konnte dargestellt werden als[2]):

$$e_a = E_{\max} - \varepsilon^{-\frac{R}{L}t} - \varepsilon^{-\frac{1}{C_L R}t} \tag{1}$$

oder mit eingesetzten Zahlenwerten:

$$e_a = 955 - 1137\,\varepsilon^{-0{,}0147\,t} - 112\,\varepsilon^{-1{,}64\,t}, \tag{2}$$

woselbst e_a in Volt und t in Millionsteln der Sekunde gemessen wird. Die Anfangsbedingungen, die experimentell ermittelt wurden, waren: $e_a = -70$ Volt bei $t = 0$ und $e_a = 0$ bei $t = 12 \cdot 10^{-6}$ sec, gerechnet von dem Augenblick an, bei dem der Bogenstrom plötzlich auf Null fällt.

Zur Messung der Potentialverteilung in der Lichtbogenstrecke während der Wiederzündungsperiode des Bogens wurden kalte statische Sonden in Verbindung mit einem Kathodenstrahloszillographen verwendet[3]). Der Oszillograph war ein für Innenphotographie bestimmtes Hochvakuummodell mit kalter Kathode und 40 bis 60 kV Betriebsspannung (1930er Modell der General Electric Co.). Die Sonden waren aus Kupferblech hergestellte Platten, in deren Mitten mit runden Öffnungen versehen; der Lochdurchmesser betrug 3 bis 5 mm. Der Bogen wurde mittels eines dünnen Kupferdrahts, der durch die Sondenöffnungen hindurchging, gezündet, und die zweite danach folgende Wiederzündungsperiode wurde oszillographiert. Bei den angegebenen Lochdurchmessern der Sonden war die Summe der

---

[1]) C_L darf nicht vernachlässigt werden, weil sonst in einem rein induktiven Stromkreise die Spannung an den Bogenelektroden beim Stromnulldurchgang unverzüglich ihren vollen Wert erreichen (das Maximum der erzeugten Spannung) und der Bogen nie erlöschen würde, da keine Zeit zur Entionisation der Bogenstrecke vorhanden wäre. Weiter wird man auch den Grund erkennen, weshalb ein metallischer Wechselstrombogen in einem Stromkreis von reinem Ohmschen Widerstand bei üblichen Frequenzen nicht aufrechterhalten werden kann, unabhängig von der Größe der zur Verfügung stehenden Spannung.

[2]) Eine ausführliche Analyse mehrerer Fälle findet man in S. S. Attwood, W. G. Dow u. W. Krausnick, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **50**, 854, 1931.

[3]) Näheres in W. G. Dow, S. S. Attwood and G. S. Timoshenko, Probe measurements and potential distribution in A. C. metallic arcs, erscheint demnächst in Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. Eins der Ziele dieses Aufsatzes war es, den Praktiker mit den üblichen Sondenmeßmethoden vertraut zu machen.

Potentialdifferenzen, die in der Bogenstrecke während der Wiederzündung gemessen wurden, der Potentialdifferenz der Bogenelektroden gleich; auch war keine meßbare Änderung der letzteren durch Einführung der Sonden zu verzeichenen. Bei kleineren Lochdurchmessern wurde der Bogen unterbrochen, bei größeren Durchmessern hörte die Sonde bald auf zu registrieren, da das radiale Temperaturgefälle am Bogenrand bedeutend ist und dementsprechend die Rekombination der Ladungsträger dort stark anwächst. Der Meßfehler einer kalten statischen Sonde im Bogenplasma beträgt nach Langmuir nur etwa 5 Volt bei niedrigen Drucken, und muß theoretisch bei höheren Drucken abnehmen[1]). Potentialdifferenzen, die gemessen wurden, betrugen einige hundert Volt, und die Ausmeßgenauigkeit der

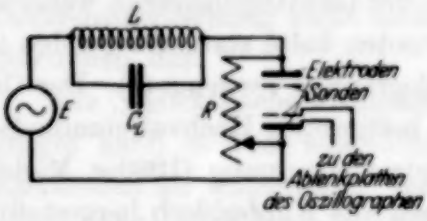


Fig. 1.

Das Schaltungsdiagramm: $E = 660$ Volt die Erzeugerspannung; $L = 0{,}068$ H die Induktivität der Luftdrossel; $C_L = 610 \cdot 10^{-12}$ F die Eigenkapazität der Drossel; $R = 1000\ \Omega$ Ohmscher Widerstand.

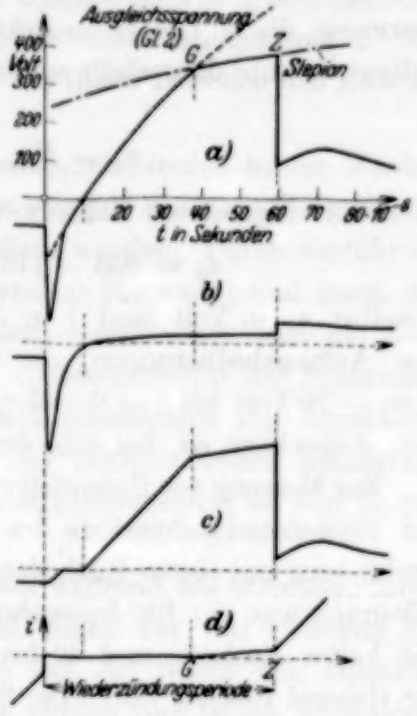


Fig. 2.

Die Potentialverteilung in der Wiederzündungsperiode: a) die Spannung an den Bogenelektroden, b) der Spannungsabfall an der alten Kathode (neuen Anode), c) der Spannungsabfall an der neuen Kathode, d) der Bogenstrom.

Die Polarität der Elektroden wechselt bei $t = 12 \cdot 10^{-6}$ sec.

G der Zündpunkt der Glimmentladung.
Z der Zündpunkt der Bogenentladung.

Oszillogramme war etwa ± 5 Volt. Somit konnte dieser Meßfehler der Sonde vernachlässigt werden. Es konnte auch leicht gezeigt werden, daß die Kapazität der Sonden und der damit verbundenenen Ablenkplatten des Oszillographen so klein war, daß die in der Gasstrecke vorhandenen

[1]) Daß es sich in der Wiederzündungsperiode des Bogens wirklich um Potentialmessung in einem bogenplasmaähnlichen Gase, in dem die mittlere Raumladungsdichte gleich Null ist, handelt, kann leicht auf Grund weiter folgender Ausführungen dieses Abschnitts bewiesen werden.

Ladungen vollauf zu deren Aufladung genügten, und daß die Townsendströme zwischen Ablenkplatten und die neutralisierenden Ströme, die aus der Kathodenstrahlbahn stammten, gänzlich vernachlässigt werden konnten. Die Zeitausmessung auf den Oszillogrammen war viel genauer: sie betrug etwa $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ sec (die Gesamtdauer der Wiederzündungsperiode betrug im Mittel $50 \cdot 10^{-6}$ sec.)

c) Die Ausbildung der Raumladungen. In Fig. 2 (*a* bis *c*) wurde das Resultat der Ausmessung von über 50 Oszillogrammen in einem Spannungs-Zeit-Diagramm zusammengestellt[1]). Die ausgezogenen Kurven stellen dabei die Mittelwerte dar, die von den Oszillogrammen abgelesen wurden; die gestrichelte Kurve die berechnete Ausgleichsspannung e_a an den Bogenelektroden [Gl. (2)]; die punktierte Kurve den Slepianschen Wiederzündungsort, der das Anwachsen der „dielektrischen Festigkeit" der Gasstrecke nach dem Verschwinden des Bogenstromes angibt. Der Punkt *G* (Fig. 2a) bezeichnet den Übergang von der Townsend- zur Glimmentladung, der Punkt *Z* den Übergang zur Bogenentladung. Es wurde festgestellt, daß die Potentialdifferenz der Sonden in der Wiederzündungsperiode auch bei einem 20 cm langen Bogen praktisch Null ist. Demnach stellen die in Fig. 2b und 2c wiedergegebenen Kurven die Potentiale in der Nähe der Bogenelektroden dar. Man muß dabei beachten, daß bei $t = 12 \cdot 10^{-6}$ sec die Polarität der Elektroden wechselt, so daß z. B. die Kurve in Fig. 2c zuerst das Potential an der Anode und später an der neuen Kathode der Entladung angibt. Wie man sieht, geschieht der Hauptvorgang der Potentialänderung an der jeweiligen Kathode der Entladung (die Potentialänderung an der neuen Kathode, Fig. 2c, ist nicht sehr von der totalen Änderung, Fig. 2a, verschieden). Die Potentialänderung an der neuen Kathode der Entladung deutet auf das Anwachsen der positiven Raumladungsschicht an der Elektrodenoberfläche von dem Durchschlag (Punkt *Z*) an. Die ganze Potentialdifferenz von einigen hundert Volt, die beim Stromnulldurchgang an den Bogenelektroden auftritt, wird demnach von der positiven Raumladungsschicht an der Oberfläche der neuen Kathode getragen. Der übrige Teil der Bogenstrecke, in dem die Sonden sich befinden, stellt dabei ein plasmaähnliches Gas dar, in dem die mittlere Raumladungsdichte gleich

---

[1]) Fig. 2d, die das Verhalten des Bogenstromes in der Wiederzündungsperiode darstellt, stammt von Attwood, Dow und Krausnick; auch waren sie die ersten, die die totale Bogenspannung (Fig. 2a) mit einem schnellregistrierenden Kathodenstrahloszillographen aufnahmen. Zahlreiche Abbildungen davon findet man in Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **50**, 854, 1931.

Null ist[1]). Die Vermutung liegt nahe, daß die Dicke dieser positiven Raumladungsschicht dem Abstand von der Kathode bis zum negativen Glimmlicht beim normalen Kathodenfall einer Glimmentladung entspricht. Der zeitliche Zusammenhang zwischen den drei in Fig. 2a, b und c dargestellten

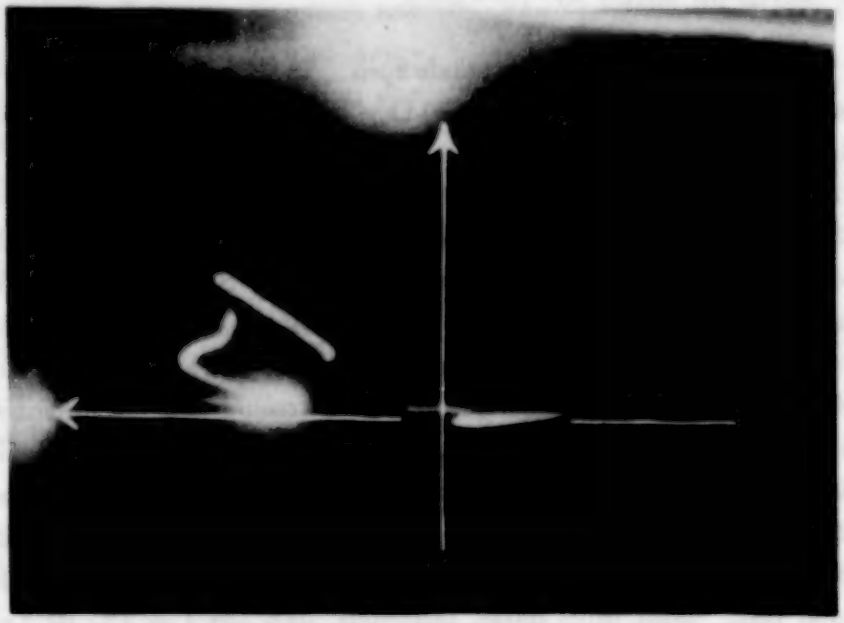


Fig. 3.

Gleichzeitiges Registrieren von zwei verschiedenen Potentialdifferenzen in demselben Bogen beim Stromnulldurchgang: Ordinate — Spannungsabfall an der neuen Kathode (vgl. Fig. 2c), Abszissa — Spannung an den Bogenelektroden (vgl. Fig. 2a).

Kurven wurde nachträglich noch in der Weise geprüft, daß beide Paare der Ablenkplatten des Oszillographen gleichzeitig zwei verschiedene Potentialdifferenzen in demselben Bogen registrierten (Fig. 3).

Es sei hier bemerkt, daß das Verhalten des Kohlebogens von dem oben geschilderten gänzlich verschieden ist. Die Spannung an den Kohleelektroden zeigt nur einige Volt beim Stromnulldurchgang und wächst stetig auf ihren konstanten Wert, der dem ausgebildeten Bogen entspricht, an. Dies könnte durch schlechte Wärmeleitfähigkeit der Kohle erklärt werden.

---

[1]) Wäre dies nicht der Fall, so würde die Wiederzündungsspannung eines 20 cm langen Bogens 20mal so groß sein wie die eines 1 cm langen Bogens; das Experiment zeigt aber, daß in beiden Fällen die Wiederzündungsspannung dieselbe ist.

II. Der Wiederzündungsort.

Slepian definierte für einen kurzen metallischen Wechselstromlichtbogen den Wiederzündungsort als eine eindeutige Kurve im Spannungs-Zeit-Diagramm, die in jedem Augenblick während des Stromnulldurchganges die in Volt ausgedrückte „dielektrische Festigkeit" der Bogenstrecke angibt. Browne und Todd[1]) bestimmten ihn mittels einer indirekten Meßmethode. Sie benutzten den in Fig. 1 dargestellten Stromkreis, wobei jedoch der Oszillograph an den Bogenelektroden fehlte. Der Ausgleichsvorgang an den Bogenelektroden während des Stromnulldurchganges wurde von ihnen nach der Formel

$$e_a = E_{\max}\left(1 - \varepsilon^{-\frac{R}{L}t}\right) \tag{3}$$

berechnet (vgl. Fig. 4). Durch Änderung der Spannung E, des Widerstandes R und der Induktivität L wurde der Spannungsanstieg beim Ausgleichsvorgang geändert. Für jeden Wert von E wurde ein Wertepaar L und R experimentell bestimmt, bei dem der Bogen verlöschte. Der entsprechende Wert von R wurde als „kritischer Wert" bezeichnet und auf 5% genau bestimmt (bei dem oberen der R-Werte konnte der Bogen gerade noch aufrechterhalten werden). Die Einhüllende der Kurvenschar, die im Spannungs-Zeit-Diagramm die berechneten Ausgleichsvorgänge für verschiedene Wertepaare von R und L darstellte, ergab den Wiederzündungsort (Fig. 4). Die Extrapolation des Wiederzündungsortes auf die Zeit Null ergab alsdann den Wert des normalen Kathodenfalles in Luft am betreffenden Metall.

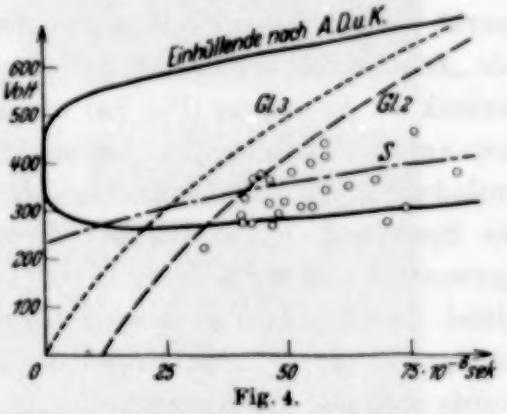


Fig. 4.

Die Bogenzündpunkte (vgl. Punkt Z in Fig. 2a) im Spannungs-Zeit-Diagramm:
—·—·— S Slepianscher Wiederzündungsort.
——— A. D. u. K. die Wiederzündungs-Einhüllende nach Attwood, Dow und Krausnick.
— — — Ausgleichspannung nach Gleichung 2.
------ Ausgleichspannung nach Browne u. Todd, Gleichung 3.

Attwood, Dow und Krausnick[2]) bestimmten die Werte der Wiederzündungsspannungen, indem sie die Spannung an den Bogenelektroden oszillographierten (Schaltung wie in Fig. 1). Durch Eintragen aller beobachteten „Zündungswerte" in das Spannungs-Zeit-Diagramm erhielten sie

[1]) l. c.
[2]) l. c.

anstatt des Wiederzündungsortes eine Wiederzündungseinhüllende, welche ein ziemlich breites Gebiet umschloß, in dem die Wiederzündung des Bogens möglich war (Fig. 4).

Browne und Todd bemerkten zu diesem Resultat, daß bei Stromstärken von etwa 30 Amp., mit denen Attwood, Dow und Krausnick experimentierten, solche Ungleichmäßigkeit des Zündvorganges wohl möglich wäre, wohingegen bei Strömen von etwa 300 Amp., die sie benutzten, solche Streuung der Zündspannungswerte verschwinden sollte.

Dagegen läßt sich nichts einwenden, da das zurzeit vorliegende experimentelle Material über direkte Messungen an starken Strömen noch ungenügend ist. Man kann aber bemerken, daß die Methode von Browne und Todd ihnen keine Möglichkeit zur Beobachtung eventuell höher liegender Zündwerte gab.

Zu den Messungen von Attwood, Dow und Krausnick muß bemerkt werden, daß sie in das Spannungs-Zeit-Diagramm diejenigen Werte als „Zündpunkte der Entladung" eingetragen haben, bei denen die Charakteristik der Entladung (Fig. 2a) von der berechneten Ausgleichsspannungskurve abzuweichen beginnt. Auf manchen Oszillogrammen war keine Glimmentladungsstufe vorhanden, der Übergang erfolgte diskontinuierlich indem die Spannung an den Bogenelektroden von der berechneten Ausgleichsspannungskurve in weniger als 10^{-6} sec auf den Wert der Bogenspannung abfiel. Es könnte demnach sowohl ein Glimmpunkt (G), als auch ein Bogenzündpunkt (Z) als „Zündpunkt der Entladung" gelten. Diese Annahme wurde noch dadurch unterstützt, daß man nach der Ausbildung der Glimmentladung fast ausnahmslos die Zündung des Bogens beobachtete. Daß dies nicht immer der Fall ist, wird durch Fig. 5 illustriert[1]).

Der Verfasser stellte fest, daß die Streuung der Zündspannungswerte von dem Zustand der Elektrodenoberflächen abhängig ist. Putzt man die Elektroden mit Glaspapier vor jedem Versuch, so beobachtet man eine große Streuung der Zündwerte und auch oft Zündvorgänge ohne vorhergehende Glimmentladung. Läßt man dagegen die Elektroden sich stark mit Oxyd überziehen, so wiederholt sich der Zündvorgang ziemlich regulär[2]). Die Glimmentladung tritt dann auch fast immer auf, zwar ist ihre Dauer sehr variabel. Die Zündpunkte der Bogenentladung fallen alsdann im

[1]) Die von Fig. 2a abweichende Gestalt dieser Kurve wird weiter unten besprochen.

[2]) Ähnliches wurde von Schrum und Wiest beobachtet: Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **50**, 650, 1931.

Spannungs-Zeit-Diagramm in die Nähe des Wiederzündungsortes (Fig. 4), und der Vorgang der Wiederzündung kann wie in Fig. 2a dargestellt aufgefaßt werden.

III. Die Übergänge.

Der Übergang von der Townsend- zur Glimmentladung erfolgte, wie es die vielen Aufnahmen zeigten, fast immer stetig, ohne vorhergehende hochfrequente Schwingungen; der Verlauf der Elektrodenspannung zeigte jedoch dabei einen ausgesprochenen Knick (Punkt G in Fig. 2a). Das Potential an der jeweiligen Kathode der Entladung änderte sich entsprechend

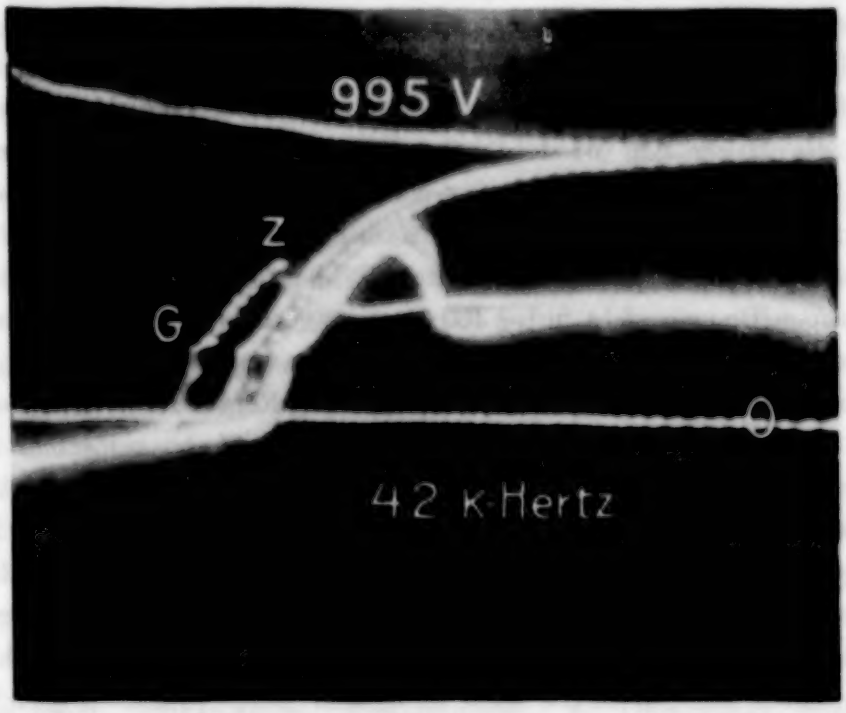


Fig. 5.
Die Spannung an einem 15 cm langen Bogen bei Stromnulldurchgang.
Der zum Bogen parallelgeschaltete Widerstand $R = 200\ \Omega$.

sehr wenig (Fig. 2c). Die der Glimmentladung vorhergehende Potentialverteilung deutet auf die Ausbildung einer starken positiven Raumladungsschicht an der Kathode, das Potential an der Anode bleibt konstant, die Potentialdifferenz der beiden Sonden ist praktisch gleich Null.

Der Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung verläuft allem Anschein nach beim kurzen Bogen (2 cm Länge) diskontinuierlich, und man beobachtet oft an dieser Stelle eine hochfrequente Schwingung (von über 10^6 Hertz) der Elektrodenspannung zwischen den Werten, die der Glimm- bzw. der Bogenentladung entsprechen. Man könnte sich demnach der

Meinung von Slepian und Ludwig anschließen, daß dieser Übergang diskontinuerlich verläuft[1]).

Die Oszillogramme, die an einem 15 cm langen Bogen aufgenommen wurden, zeigten jedoch eine stetige Änderung der Elektrodenspannung (Fig. 5), sowie des Potentials in der Nähe der Kathode beim Übergang zur Bogenentladung. Wie man aus der Fig. 5 sieht, ist sogar die Definition des Übergangspunktes Z in diesem Fall schwierig; auch deutet das Oszillogramm darauf hin, daß das Zustandekommen einer Glimmentladung (Punkt G) noch keine Garantie für die Zündung einer Bogenentladung mit sich bringt: die Kurven verlaufen ganz analog bis zu der Stelle, wo einige von ihnen auf das Verlöschen, die anderen dagegen auf die Zündung des Bogens deuten (Anstieg bis zu E_{max} bzw. ein Abfall auf den Wert der Bogenspannung, der anfänglich ziemlich hoch liegt). Auffallend ist die Tatsache, daß beim langen Bogen die Dauer der Wiederzündung (von $t = 0$ bis zur Zündung des neuen Bogens) konstant bleibt, was wiederum auf die Stetigkeit des Überganges von der Glimm- zur Bogenentladung deutet. Es zeigte sich auch, daß der zum Bogen parallel geschaltete Widerstand R, der im Falle eines 2 cm langen Bogens nicht unter 400 Ω verringert werden konnte, da dieses ein Verlöschen des Bogens bewirkte, bei einem 15 cm langen Bogen bis zu 100 Ω herabgesetzt werden kann, ohne daß der Bogen verlöscht. Demnach ist ein langer Wechselstromlichtbogen schwieriger zu verlöschen als ein kurzer. Dieses Verhalten des Bogens wurde auch von Browne und Todd festgestellt. Auch in dem Fall eines 15 cm langen Bogens verläuft der Hauptvorgang der Potentialänderung an der jeweiligen Kathode der Entladung, jedoch sind die Beziehungen nicht ganz so einfach wie in Fig. 2 dargestellt. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden in der Nähe der Elektroden eingetauchten Sonden bleibt auch in diesem Falle praktisch gleich Null während der Wiederzündungsperiode, sie wächst aber bedeutend an, wenn der Bogen zündet.

IV. Einfluß des Elektrodenmaterials.

Um den Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Wiederzündung des Bogens zu untersuchen, wurden Versuche mit Aluminium, Kupfer und Eisen ausgeführt. Der normale Kathodenfall in Luft ist für diese Materialien nach Seeliger wie folgt: für Al 229 Volt, für Cu 375,1 Volt, für Eisen 269 Volt. Man würde erwarten, daß die Extrapolation der Wiederzündungs-

[1]) J. Slepian u. L. R. Ludwig, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **51**, 92, 1932. Siehe auch die an die oben zitierte Arbeit von Schrum und Wiest anschließende Diskussion von Slepian.

orte auf die Zeit Null in den drei Fällen drei verschiedene Werte ergibt, die den normalen Kathodenfällen an den betreffenden Materialien entsprechen. Die Oszillogramme, die man für Aluminium und Eisen erhielt, waren denen für Kupfer ganz ähnlich (Fig. 2a). Die Versuche zeigten aber eine so starke Streuung der Zündungswerte, daß man keine sicheren Schlüsse aus den Daten ziehen konnte[1]).

Spätere Versuche von Browne[2]) mit Strömen von 300 Amp. und wenigen Millimetern Elektrodenabstand, die er nach derselben indirekten Meßmethode ausführte, zeigten ganz deutlich den Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Bogenwiederzündung. Nach Browne[3]) erklärt sich die Streuung der Zündwerte, die die Wiederzündungs-Einhüllende von Attwood, Dow und Krausnick ergaben, durch die Oberflächengröße der positiven Raumladungsschicht, die sich während der Wiederzündung an der jeweiligen Kathode der Entladung ausbildet: für größere Stromstärken wird die Ausdehnung dieser Schicht an der Kathode größer, und somit wäre auch die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein einer für den Durchschlag günstigen, sogenannten „schwachen Stelle" entsprechend gewachsen. Der Einfluß der Stromstärke auf den Vorgang der Wiederzündung hört bei einem Bogen von wenigen Millimetern Länge erst bei Strömen von etwa 2000 Amp.[2]) auf.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Durchschlag in stark ionisierten Gasen sich gewöhnlich als eine Glimmentladung ausbildet, welche später in eine Bogenentladung übergeht, und daß auch bei stärkster Vorionisation des Gases dieser Vorgang vom Elektrodenmaterial abhängig ist. Die gesamte Dauer des Zündvorganges betrug bei den beschriebenen Versuchen 10^{-5} bis 10^{-4} Sekunden.

Ann Arbor, Elektrotechn. Forschungslab. d. Universität Michigan, den 1. März 1933.

---

[1]) Vgl. dazu die Arbeit von W. Spielhagen in Phys. ZS. **34**, 164, 1933. Die Streuung der Zündwerte wird dort auf die Willkür der Verteilung der Restladungen im Versuchsrohr zurückgeführt. Bei diesen Versuchen sollten die Gase sowie die Elektrodenmaterialien „spektroskopisch rein" sein. Diese Forderung ist sicherlich schwer zu erfüllen, andererseits kennt man den fatalen Einfluß sehr geringer Verunreinigungen auf den Zündvorgang; man vergleiche hierzu: F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928 und O. S. Duffendack u. R. W. Smith, Phys. Rev. Mai 1933.

[2]) T. E. Browne, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **50**, 1461, 1931.

[3]) Siehe die Diskussion, die sich an die oben zitierte Arbeit von Attwood, Dow und Krausnick anschließt.

Über Versuche zur Erweiterung des Heliumspektrums durch Anregung beider Elektronen.

Von **A. H. Rosenthal** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 22. Juni 1933.)

Es wurde versucht, im Sichtbaren gelegene Übergänge zwischen Heliumtermen mit zwei angeregten Elektronen zu finden. Die Schwierigkeiten, die der Erzeugung solcher Linien entgegenstehen, sowie die Versuche, sie zu überwinden, werden besprochen. Es wurden keine solche Übergänge sicher festgestellt.

Den Anlaß zu den hier geschilderten Untersuchungen bildet die Arbeit des Verfassers: „Über die Deutung des Spektrums der Sonnenkorona[1])", in der auf eine weitgehende Analogie des Linienemissionsspektrums der Sonnenkorona mit dem Heliumspektrum hingewiesen, und die Möglichkeit diskutiert wurde, die Koronalinien als Linien von Heliumatomen zu deuten, deren beide Elektronen angeregt sind[2]).

Ganz unabhängig davon aber, ob diese Deutung des Koronaspektrums das Wahre trifft oder nicht, ist die Frage nach der Existenz und Erzeugung eines Heliumspektrums, bei dem die beiden Elektronen angeregt sind, von großem Interesse, besonders seitdem es Paschen gelungen ist, solche „erweiterte Spektren" bei verschiedenen Elementen, wie Be, Mg II usw.

---

[1]) A. H. Rosenthal, ZS. f. Astrophys. **1**, 115, 1930.

[2]) Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß jetzt wellenmechanische Berechnungen über die Lage von Heliumtermen mit zwei angeregten Elektronen vorliegen. J. P. Vinti (Phys. Rev. **42**, 632, 1932) berechnet den Term $2\,s\,2\,p\,{}^1P$ zu — 1,25 atomare Energieeinheiten (1 at. E. = 13,53 Volt) vom Zustand der doppelten Ionisation aus, das gibt umgerechnet eine Lage von 61,7 Volt über dem Heliumgrundzustand $1\,s^2\,{}^1S_0$; er schreibt, daß dieser Wert zu groß ist; er gibt auch einen Wert von Majorana an zu — 1,31 at. E., das entspricht 60,9 Volt, welchen Wert er aber für zu klein hält. Man hat so eine obere und eine untere Grenze für diesen Term $2\,s\,2\,p\,{}^1P$. Der in der Koronaarbeit auftretende Term $2\,s\,2\,p\,{}^3P$ muß aber tiefer liegen als $2\,s\,2\,p\,{}^1P$. Für die Konfiguration $1\,s\,2p$ liegt ${}^3P$ um 0,253 Volt tiefer als ${}^1P$. Nach der in der Koronaarbeit angewandten Methode, unter der Voraussetzung, daß der dortigen Auffassung der Koronalinien eine Bedeutung zukommt, muß die Termdifferenz für die Zustände der Konfiguration $2\,s\,2\,p$ etwa 1,15mal so groß sein als für die Konfiguration $1\,s\,2\,p$. Dies gibt dann eine Lage von $2\,s\,2\,p\,{}^3P$ um 0,29 Volt tiefer als $2\,s\,2\,p\,{}^1P$. Danach müßte also der Zustand $2\,s\,2\,p\,{}^3P$ etwa zwischen 60,6 und 61,4 Volt liegen. In der Koronaarbeit wurde die Lage dieses Terms zu 61,14 Volt berechnet.

nachzuweisen[1]). Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß von Paschen und Kruger[2]) zwei in einer Hohlkathodenentladung in Helium auftretende Linien als Übergänge zwischen Termen mit zwei angeregten nach Termen mit einem angeregten Elektron gedeutet wurden. Es sind dies die Linien 357,507 und 320,329 Å, die als $2\,s^2 - 1\,s\,2\,p$ bzw. als $2\,p^2 - 1\,s\,2\,p$ gedeutet wurden (dies ist die Deutung von Paschen, die von der Krugerschen etwas abweicht).

Die Anregung beider Elektronen erfordert bei Helium eine sehr große Energie, die, wie man leicht abschätzt, in der Gegend von 60 Volt über dem Grundzustand $1\,s^2$ liegt. Da diese Energie auch weit über der Ionisierungsspannung (24,5 Volt) liegt, wird in normalen Lichtquellen ein großer Teil der Atome ionisiert, und nur wenige Zustände werden mit negativen Termwerten angeregt. Ist aber ein solcher Zustand mit zwei angeregten Elektronen erzeugt, so gibt es prinzipiell von ihm aus, worauf auch in der Koronaarbeit ausführlich hingewiesen wurde, drei verschiedenartige Möglichkeiten für spontane Übergänge:

1. Nach dem Übergang ist nur noch *ein* Elektron angeregt, das andere aber im Grundzustand $1\,s$. Ein Beispiel für die dabei auftretenden Emissionslinien sind die beiden Linien von Kruger und Paschen.

2. Nach dem Übergang sind noch beide Elektronen angeregt. Die entstehenden Linien werden großenteils im Sichtbaren liegen (sie spielen bei der Deutung des Koronaspektrums die Hauptrolle). Diese Linien bilden auch den Gegenstand vorliegender Untersuchung.

3. Nach dem Übergang befindet sich wie bei 1. das eine Elektron im Grundzustand $1\,s$, die freiwerdende Energie wird jedoch nicht als Strahlung emittiert, sondern dazu verwandt, das andere Elektron vom Rumpf zu trennen, es tritt eine dem Augerzerfall analoge spontane Ionisation („Autoionisation", nach Shenstone) ein, d. h. ein Übergang vom diskreten Zustand in das energiegleiche Kontinuum.

Wesentlich für das Auffreten der Emissionslinien 1. und 2. in beobachtbarer Stärke (wie auch für die Verbreiterung der Linien infolge des strahlungslosen Zerfalls) sind die Übergangswahrscheinlichkeiten der drei Prozesse im Vergleich zueinander. Darüber scheinen jedoch bisher keine expliziten Berechnungen vorzuliegen.

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **8**, 1005, 1931; **12**, 509, 1932; Berliner Ber. 1930, S. 574.

[2]) G. P. Kruger, Phys. Rev. **36**, 855, 1930; F. Paschen, l. c.

Die Schwierigkeiten für die Erzeugung solcher Linien des erweiterten Spektrums liegen also vor allem in der ausreichenden Erzeugung der Anfangszustände, dann aber auch in der Verhinderung vorzeitiger Energieabgabe, abgesehen von der Autoionisation, durch Stöße. [Die bei vielen Elementen mit niederer Ionisierungsspannung so bequeme Methode der Anregung in einer Edelgasatmosphäre[1]), wo die metastabilen Zustände des Edelgases den erforderlichen Energiespiegel gewährleisten, existiert für diese hohen Anregungsspannungen nicht.] Es ist also notwendig, eine solche Anregung zu wählen, bei der schnelle Elektronen in größerer Konzentration vorhanden sind, und jede Störung durch Fremdgase zu vermeiden.

Es wurde zum Teil Helium aus Monazitsand, zum Teil spektralreines Helium, welches die I. G. dankenswerterweise zur Verfügung stellte, verwandt. Die Hauptreinigung erfolgte durch Kohle in flüssiger Luft, durch die das Gas zirkulierte, und durch Zerstäubung von Magnesiumelektroden, die so konstruiert waren wie die früher vom Verfasser beschriebenen[2]), was besonders bei Drucken von einigen Millimetern sich gut bewährte.

Als Lichtquellen, die bei genügender Intensität in Hinsicht auf die erforderlichen Bedingungen als günstig bekannt sind, wurden die elektrodenlose Ringentladung und die Entladung in einer Hohlkathode benutzt. Bei beiden Entladungsformen kann man hohe Elektronendichten erhalten, und besonders bei der ersten sind sehr reine Bedingungen erreichbar. Da die doppelt angeregten Terme auch durch Einfangung eines Elektrons von einem angeregten Heliumion entstehen können, könnte auch große Ionendichte, allgemein Verhältnisse, die die Entstehung von Rekombinationsleuchten und das hierfür beweisende Auftreten von Seriengrenzkontinua, begünstigen, für den vorliegenden Zweck vorteilhaft sein. Grenzkontinua wurden aber bekanntlich bei Ringstrom- und Hohlkathodenaufnahmen gefunden.

Das Ringstromgefäß bestand aus einem Quarzrohr mit aufgeschmolzenen Quarzfenstern und wurde durch längeres Ausglühen und Abpumpen gereinigt. Die Anregung geschah hauptsächlich durch einen Löschfunkenkreis. In diesem Gefäß wurde das Helium außer durch induktive Anregung mittels einer darumgelegten Spule, auch elektrostatisch durch zwei an den Enden umgelegte Metallfolien, die mit einer Teslaspule verbunden waren, angeregt. Ein hierbei auftretender axialer Elektronenstrahl bringt die Quarzfenster in der Mitte zu starker blauer Fluoreszenz, durch die sich diesen Aufnahmen ein kontinuierliches Spektrum überlagert.

---

[1]) R. Frerichs, Ann. d. Phys. **85**, 362, 1928.
[2]) A. H. Rosenthal, Ann. d. Phys. **4**, 49, 1930.

Die Hohlkathodenröhren verschiedener Form bestanden aus Duran- oder Pyrexglas mit Wolframeinschmelzungen und etwa 10 cm langer und .2 cm weiter Nickelhohlkathode. Die Anregung geschah zum Teil mit Gleichstrom, zum Teil mit Hochfrequenz, die derselben Anordnung, die zur Erzeugung der Ringentladung diente, entnommen wurde. Bei allen Aufnahmen wurden die elektrischen Anregungsbedingungen und der Druck weitgehend variiert, um ein großes Material zu erhalten. Es zeigten sich hierbei die Intensitätsverschiebungen zwischen den normalen Heliumlinien, besonders 5875 und 5015 Å, wie sie aus den Untersuchungen von Ornstein und seinen Mitarbeitern zu erwarten sind[1]). Die Verstärkung der grünen Singulettlinie 5015 Å: $2\,^1S_0 - 3\,^1P_1$ ist danach ein Zeichen für Anregung durch Elektronen größerer Geschwindigkeit; doch ist leider gerade dann die Intensität besonders bei der Ringentladung sehr herabgesetzt. Die Aufnahmen dauerten bis 8 Stunden, sie wurden vorwiegend mit einem Prismenspektrographen von Fuess (Öffnung etwa 1 : 6, Dispersion bei 4000 Å etwa 12 Å/mm) gemacht, und umfaßten das Gebiet von 3600 bis 6000 Å. (Die Ausmessung erfolgte mit einem Zeisskomparator, die Wellenlängen wurden mit der Hartmannformel interpoliert.)

Als dritte Lichtquelle wurde eine Starkstromentladung durch eine etwa 1 m lange Entladungsröhre mit wassergekühlten Elektroden in Seitenansätzen benutzt. Die Röhre bestand zwecks besserer Reinigung auch aus Duranglas. Zwischen den Elektrodengefäßen und dem Rohr, das wie auch die anderen Röhren end on auf den Spalt abgebildet wurde, durchsetzte die Entladung auf jeder Seite ein U-Rohr, das in flüssige Luft tauchte. Das Helium wurde durch dauernde Zirkulation durch Kohle in flüssiger Luft reingehalten. Das Rohr wurde mit Wechselstrom von zwei größeren Transformatoren angeregt. Die Stromstärke wurde variiert zwischen 0,1 und 3,5 Amp. bei Spannungen von 1000 bis 3000 Volt. Die Versuche mit dieser Starkstromentladung bei Drucken in der Gegend von 1 cm, wurden ausgeführt, weil man erwarten konnte, daß durch die große Intensität infolge der Länge der Röhre und der Stärke des Stromes, auch schwache, sonst nicht beobachtete Linien auftreten. (Auch hatte Paschen beim Be gefunden, daß die Dissoziation aus einem Molekül eine wesentliche Bedingung zur Erzeugung der Terme mit zwei angeregten Elektronen zu sein scheint.)

Auf die interessanten Intensitätsanomalien, das Auftreten verbotener Heliumlinien in Verbindung mit Starkeffekten unter einigen der angewandten Versuchsbedingungen, sei hier nicht eingegangen.

[1]) L. S. Ornstein, H. C. Burger, W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928; M. G. Peteri u. W. Elenbaas, ebenda **54**, 92, 1929.

Es treten besonders bei den Hohlkathodenaufnahmen eine Anzahl Linien auf, die nicht mit bekannten Linien identifiziert werden konnten, jedoch dürfte diese Tatsache allein noch nicht zu der Annahme berechtigen, daß es sich dabei um die gesuchten Heliumlinien des erweiterten Spektrums handelt, da keine sichere Stützung durch die Ringstrom- und Starkstromentladung vorhanden ist, und gerade bei der Hohlkathode höhere Metalllinien leicht auftreten können. Die stärksten dieser Linien sind:

5058,9 5028,8 4958,9 4898,8 4269,5 4258,5 Å
($\pm$ 0,2 Å).

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. K. W. Meissner für sein stetiges hilfsbereites Interesse auch an dieser Stelle herzlich danken. Mein besonderer Dank gebührt auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, Juni 1933.

Über die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen.

Von **G. C. Wick** in Rom.

(Eingegangen am 23. Juni 1933.)

Die Heisenbergsche Annahme einer Austauschwechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen wird auf die Theorie der Streuung von Neutronen an Protonen angewandt. Man findet eine charakteristische Abweichung vom gewöhnlichen Verhalten, die vielleicht experimentell beobachtbar ist.

Es wird jetzt meistens angenommen, daß die Kerne aus Protonen und Neutronen bestehen. Nach dieser Auffassung ist die Wechselwirkung zwischen einem Neutron und einem Proton von grundsätzlicher Bedeutung für die Kernstabilität. Sie ist auch deswegen interessant, weil sie wahrscheinlich mit der inneren Struktur der Elementarpartikel eng zusammenhängt.

Die bekannte Erscheinung der Streuung von schnellen Neutronen in wasserstoffhaltigen Verbindungen (beobachtet werden die herausgeschleuderten Protonen) liefert uns Aufschluß über das Wechselwirkungsgesetz. Trotz verschiedener Untersuchungen über diesen Gegenstand wissen wir noch ziemlich wenig darüber.

Möglicherweise ist die Wechselwirkung mittels einer Potentialfunktion $V(r)$ darstellbar (in nicht-relativistischer Näherung). Dabei ist r der Abstand der Partikel voneinander.

Heisenberg nimmt statt dessen an[1]), daß die Wechselwirkung ein Austauschglied enthält, und Majorana[2]) hat neue Argumente dafür gegeben. Die Matrixelemente der Wechselwirkung, in der etwas veränderten Form von Majorana, lauten:

$$(q', Q' \,|\, V \,|\, q'', Q'') = -\,\delta(q' - Q'')\,\delta(q'' - Q')\,J(r).$$

Dabei sind q und Q die Raumkoordinaten des Protons bzw. des Neutrons, und $J(r)$ ist eine noch unbekannte Funktion des Abstandes r.

Es scheint unmöglich zu sein, diese Annahme mit Streuungsexperimenten direkt zu vergleichen, solange keine nähere Angabe über die Funktion $J(r)$ vorliegt. Ich möchte aber auf eine allgemeine Eigenschaft der Austauschwechselwirkung hinweisen, die (wenigstens im Prinzip) gestattet, letztere von einer Wechselwirkung der gewöhnlichen Art $V(r)$ zu unter-

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932; **78**, 156, 1933.
[2]) E. Majorana, ZS. f. Phys. **82**, 137, 1933.

scheiden, und welche vielleicht durch das Experiment geprüft werden kann.

Bei einer gewöhnlichen Wechselwirkung $V(r)$ werden bekanntlich die einfallenden Partikel hauptsächlich nach vorwärts gestreut, wenn ihre Wellenlänge klein im Vergleich zu dem Feldradius ist. Das sieht man am einfachsten mit der ersten Näherung des Bornschen Approximationsverfahrens, das eben im Grenzfall kleiner Wellenlängen im allgemeinen gut konvergiert. Man findet, daß die Wahrscheinlichkeit der Streuung in das Raumwinkelelement $\mathrm{d}\omega$ proportional

$$\cos\Theta \left| \int_0^\infty \frac{\sin \mu r}{\mu} V(r)\, r\, \mathrm{d}r \right|^2 \mathrm{d}\omega \qquad \left(\mu = \frac{2\pi P}{h} \sin\Theta\right)$$

ist. Θ ist der Ablenkungswinkel, P der Impuls des einfallenden Neutrons (die kleine Massendifferenz zwischen Neutron und Proton ist vernachlässigt worden). Dieser Ausdruck hat ein scharfes Maximum bei $\Theta = 0$, wenn die Wellenlänge klein genug ist.

Im Falle der Austauschwechselwirkung kann man noch dieselbe Formel verwerten (mit J statt V). Sie liefert aber jetzt die Winkelverteilung der ausgeschleuderten Protonen, so daß die Neutronen hauptsächlich senkrecht zur Einfallsrichtung gestreut werden.

Leider zeigen die Versuche bis jetzt keine derartige Winkelabhängigkeit (freundliche Mitteilung von Dr. J. Chadwick). In der Tat sind die jetzt verwendbaren Neutronen nicht schnell genug, um ein scharfes Maximum zu liefern. Immerhin scheint mir die Möglichkeit, den Effekt zu beobachten, noch nicht ausgeschlossen zu sein.

Ich danke Herrn Prof. Fermi für eine freundliche Diskussion über diesen Gegenstand, sowie Herrn Prof. Heisenberg für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit.

Rom, Istituto Fisico, 10. Juni 1933.

Über die Abhängigkeit des bei Verwendung von gebogenen Kristallen in der Röntgenspektroskopie entstehenden Fokussierungseffekts von dem Biegungsmechanismus der Kristalle.

Von **Erik Carlsson** in Upsala.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1933.)

Wenn bei der Biegung eines elastischen Kristalls zu einer kreiszylindrischen Fläche das Atomgitter kontinuierlich deformiert wird, bewirkt bei Verwendung des Kristalls als selektiv fokussierendes Gitter für durchgehende Röntgenstrahlung die so entstehende Variation der Gitterkonstante eine äußerliche Fokussierung. Im günstigsten Falle würde der gesamte Fokussierungseffekt ideal sein, abgesehen von der Verbreiterung wegen der Öffnung, die für die in der Spektroskopie gewöhnlich vorkommenden Fälle verschwindend klein gegenüber der natürlichen Linienbreite ist. Die von Cauchois berechnete Verbreiterung wegen der Dicke des Kristallblattes fällt also gemäß dieser Betrachtungsweise weg. Die nach dieser Methode und unter Verwendung von Gipskristall in den vier ersten Ordnungen erhaltene Breite von Mo $K\alpha_1$ ist photographisch-photometrisch ermittelt, und die Ergebnisse deuten auf die Richtigkeit der Annahme, die den Berechnungen des Verfassers zugrunde liegt.

Bekanntlich hat man in der letzten Zeit kreiszylindrisch gebogene Kristallblätter als selektiv fokussierende Gitter in der Röntgenspektroskopie erfolgreich verwendet. Johann[1]) gab die Methode für Reflexion an der konkaven Seite an, und Cauchois[2]) erweiterte sie auf durchgehende Strahlung. Später hat Johansson[3]) durch Verwendung von geschliffenen und gekrümmten Kristallen den Öffnungsfehler bei der erstgenannten Methode beseitigt und sie dadurch wesentlich verfeinert. Außer Cauchois haben Sandström und Carlsson[4]) und Carlsson[5]) Spektrographenkonstruktionen und experimentelle Untersuchungen über die Methode mit Fokussierung von durchgehender Strahlung ausgeführt.

---

[1]) H. H. Johann, ZS. f. Phys. **69**, 185, 1931.

[2]) Y. Cauchois, Journ. de phys. et le Radium (7) **3**, 320, 1932; (7) **4**, 61, 1933.

[3]) T. Johansson, ZS. f. Phys. **82**, 507, 1933.

[4]) A. Sandström u. E. Carlsson, ZS. f. Phys. **80**, 597, 1933.

[5]) E. Carlsson, ZS. f. Phys. **80**, 604, 1933; **84**, 119, 1933.

1. Biegungsmechanismus der Kristalle. Über den Biegungsmechanismus eines elastischen Kristalls haben die experimentellen Ergebnisse bisher keine sichere Auskunft gegeben. Indessen spielt er bei der Cauchoisschen Methode, wie unten gezeigt werden wird, für den Fokussierungseffekt eine hervorragende Rolle.

Bei der ersten Diskussion der Methode und der daran haftenden Fehler berechnet Cauchois (l. c.) den Einfluß der Dicke des Kristallblattes auf die Schärfe der Spektrallinien unter der Voraussetzung, daß in dem Blatt „jeder Kleinkristall nicht deformiert wird, sondern nur seine Orientierung ändert, so daß die Winkel zwischen den Atomebenen innerhalb des Kleinkristalls und der auf die Kristallblattflächen senkrechten Ebene, die durch die Mitte des Kleinkristalls geht, unverändert bleiben". Eine derartige Veränderung würde offenbar durch das Zerbrechen an den Grenzflächen der Mikrokristalle und Gleitungen in den Durchgangsrichtungen bedingt sein. Eine Folgerung dieser Voraussetzung ist, daß die Gitterkonstante durch den ganzen Kristall denselben normalen Wert behält und daß die reflektierten Strahlen von den verschiedenen Schichten in der Tiefe parallel ausgehen (die gestrichelten Linien in Fig. 1), was eine Verbreiterung der Spektrallinien auf dem Fokussierungskreis in einem Betrage

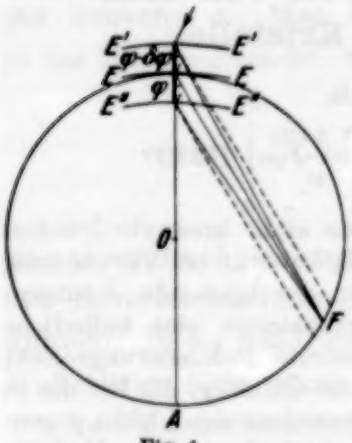


Fig. 1.
Strahlengang für den Fall 1.

$$e \operatorname{tg} \varphi$$

bzw. im Falle 2 (siehe unten)

$$e \operatorname{tg} (\varphi - \alpha)$$

hervorruft, wo e die Kristalldicke bedeutet[1]).

Indessen dürfte die Annahme von Kleinkristallstruktur nicht ganz sicher begründet sein, und man kann auch, wie unten, die Erscheinung unter anderen Annahmen berechnen. Vergleiche in diesem Zusammenhang die Auseinandersetzungen von Johansson a. a. O.

Wir nehmen statt dessen an, daß das ganze Kristallgitter wie ein isotroper Körper bei der Biegung elastisch deformiert wird. Die bei durch-

[1]) Es mag bemerkt werden, daß die in der Arbeit von Cauchois in der Tabelle S. 334 angegebenen Werte dieser Verbreiterung leider durchweg mit Rechenfehlern behaftet sind.

gehender Strahlung für Reflexion in Frage kommenden Atomabstände sind dann in verschiedenen Tiefen des Kristalls nicht dieselben, d. h. die Gitterkonstante variiert linear und hat ihre größten und kleinsten Werte an der Außen- bzw. Innenseite des gebogenen Kristallblattes und den normalen Wert nur in der dehnungsfreien Neutralebene.

Dieser Fall, die Interferenzerscheinungen bei einem Gitter, dessen Konstante sich mit der Zone linear ändert, ist von Fagerberg[1]) allgemein behandelt worden; für ein Kristallgitter, in dem viele Interferenzzentren sind, stellt eine elementare Behandlung die Verhältnisse ebensogut dar. Wir behandeln zuerst den

Fall 1. Atomebenen senkrecht auf die Zylinderfläche ($\alpha = 0$), Fig. 1.

Wir nehmen an, daß E—E die dehnungsfreie Fläche des Kristalls ist, wo die Gitterkonstante den normalen Wert d hat; an der anderen Seite einer Zone von der Dicke e nach außen ($E' - E''$) ist der Wert um δd größer. Wenn $2r$ der Radius des gebogenen Kristalls ist, also der Durchmesser des Fokussierungskreises, so ergibt sich, daß unter unserer Annahme diese Variation

$$\frac{\delta(2d)}{2d} = \frac{e}{2r} \tag{1}$$

ist. Wir nehmen jetzt an, daß ein monochromatischer Röntgenstrahl von dem Gitter reflektiert wird; der normale Glanzwinkel ist φ. Eine Änderung der Gitterkonstante von der Größe δd führt nach dem Braggschen Gesetz eine Glanzwinkeländerung $d\varphi$ herbei:

$$\frac{|\delta(2d)|}{2d} = \cot\varphi\,\delta\varphi, \tag{2}$$

oder nach der obigen Gleichung (1)

$$\delta\varphi = \frac{e}{2r}\operatorname{tg}\varphi. \tag{3}$$

Sucht man jetzt den Konvergenzpunkt für zwei Strahlen, die von zwei Punkten in einem Abstand e unter den Winkeln gegen die Vereinigungslinie φ und $\varphi - \delta\varphi$ ausgehen, so findet man, daß sein Abstand davon

$$x = 2r\cos\varphi \tag{4}$$

ist.

---

[1]) S. Fagerberg, ZS. f. Phys. **62**, 457, 1930.

Der Konvergenzpunkt liegt also genau auf dem „Haupt"-Fokussierungskreis, d. h. dort, wo die von den verschiedenen azimutalen Zonen reflektierten Strahlen zusammenlaufen, und die „Verbreiterung wegen Kristalldicke" ist identisch Null.

Fall 2. Die Atomebenen bilden einen Winkel α mit den Normalen auf die Zylinderfläche.

Die früheren Atom-„Ebenen" werden nach der Biegung krumm. Wenn wir hier die etwaige Querkontraktion vernachlässigen, die sowohl viel kleiner als die Längsdehnung sein muß, als auch mit einer kleinen Komponenten auf die uns interessierenden Abstände für kleine α eingeht, so finden wir, daß die Gleichungen (1) bis (3) approximativ gültig bleiben, während (4) in die folgende übergeht:

$$x = 2r \cdot \frac{\sin(\varphi \mp \alpha)}{\operatorname{tg} \varphi}. \qquad (4')$$

Der Punkt F liegt also nicht an der Kreisperipherie, und das Strahlenbündel hat dort eine gewisse Breite, die jedoch meistens kleiner ist als die früher vermutete „Verbreiterung wegen Kristalldicke". Indessen reichen die hier verwendeten Annahmen nicht hin, um genauere Aussagen über die in Frage kommenden Deformationen zu erlauben. Auch beansprucht der Fall neben dem vorangehenden wenig Interesse.

Bei dieser Berechnung haben wir uns auf zentrale Strahlen beschränkt. Die Verbreiterung wegen der Abweichung des Kristallkreises von dem Fokussierungskreis ist bekanntlich dem Quadrat der Öffnung ($\bar{o}$) proportional und vom Betrag

$$\frac{\bar{o}^2}{16\,r} \operatorname{tg} \varphi.$$

Man berechnet leicht, daß sie bei gewöhnlichen spektroskopischen Arbeiten, auch mit verhältnismäßig großer Strahlungsquelle (z. B. wie in meinem letzten Falle $\bar{o} = 7$ mm, $r = 440$ mm), sehr gering ist. Sie ist von derselben Größenordnung wie die bei photographischen Aufnahmen eintretende Verbreiterung wegen des schrägen Einfalls des Strahls in die photographische Schicht, und beide sind (mit den obigen Daten) mindestens 50mal kleiner als die Eigenbreite der Röntgenlinien, die man mit dieser Methode aufnimmt. Dieser Anteil der Linienbreite ist also in vorliegendem Zusammenhang ganz zu vernachlässigen.

Die Frage, welche die experimentellen Ergebnisse beantworten sollen, ist nun: Welche von diesen Theorien über den Biegungsmechanismus schließt sich den wirklich vorhandenen Verhältnissen am nächsten an. Eine Kom-

bination von beiden möge der Fall sein, daß Gleitungen in der Durchgangsrichtung parallel den Seitenflächen vor sich gehen und daß die Atomabstände innerhalb der so gebildeten dünneren Schichten so variieren, wie es eben dargestellt wurde. Der Verbreiterungseffekt ist hier etwa wie in der Cauchoisschen Berechnung vorhanden.

Die bei einem zum Radius 50 cm gebogenen Kristall von der Dicke 0,3 mm vorhandene größte Deformation der Atomabstände ist, wie man findet, $0{,}3^0/_{00}$, also ein ganz mäßiger Betrag. Es wäre höchst interessant, die Verhältnisse von kristalltheoretischen Gesichtspunkten aus eingehend behandelt zu erhalten.

2. Experimentelle Untersuchungen der Linienbreite. Nähere Auskunft ist nur aus Messungen von Linienweiten zu erhalten. Hierzu soll man selbstverständlich Linien wählen, die von Satelliten und Asymmetrien in der Intensitätsverteilung frei sind, und von denen man durch möglichst genaue Untersuchungen die natürliche Breite kennt.

Die gemäß dieser Gesichtspunkte am besten geeignete Linie im in Frage kommenden Gebiet dürfte Mo $K\alpha_1$ sein. Allison und Williams[1]) verdanken wir die wahrscheinlich beste Bestimmung ihrer natürlichen Breite; sie ist in verschiedenen Ordnungen mit Doppelkristallspektrometer ausgeführt worden, und die Werte zeigen untereinander gute Übereinstimmung. Innerhalb ihrer Meßfehler stimmen auch damit die Ergebnisse der früheren Untersuchungen von Ehrenberg und Susich[2]), sowie die nach anderer Methode von Valasek[3]) ausgeführten Ermittlungen überein. Allison-Williams finden für die Halbweite in halber Höhe der Intensitätskurve den Wert 0,147 X-E.

Verfasser hat mit der in der letzten Veröffentlichung[4]) beschriebenen Apparatur das Mo $K\alpha$-Spektrum in den vier ersten Ordnungen photographisch aufgenommen und zur Ermittlung von Halbweiten die Platten photometriert. Als Kristall wurde ein Gipsblättchen von der Dicke 0,3 mm verwandt; Radius desselben = 880 mm, Öffnung = 6 mm (ganz ausgenutzt). Die benutzten Atomebenen stehen senkrecht auf den Flächen; wir haben es also mit dem Fall 1 zu tun. Die Gitterkonstante beträgt 2,6 X-E. Es zeigt sich, wenn man Gipsblöcke verschiedener Herkunft

---

[1]) S. K. Allison u. J. H. Williams, Phys. Rev. **35**, 1476, 1930.
[2]) W. Ehrenberg u. G. v. Susich, ZS. f. Phys. **42**, 823, 1927.
[3]) J. Valasek, Phys. Rev. **36**, 1523, 1930.
[4]) E. Carlsson, ZS. f. Phys. **84**, 119, 1933.

untersucht, daß sich nicht alle Arten zur Verwendung nach dieser Methode eignen. Die besten, wie das hier gebrauchte Exemplar, sind elastisch und spröde, andere dagegen sind plastisch und faserig und krümmen sich leicht bei dünnen Schichten, was sie selbstverständlich untauglich macht. Quarz dürfte sich wegen seiner Elastizität auch gut eignen.

Bei dem Experiment wurde folgendes beachtet. Die Kassette wurde so angeordnet, daß die Linien in die Mitte der Platten fielen, also sehr nahe dem Kreis der genauesten Fokussierung, dessen Durchmesser auf $< {}^1/_2\,{}^0/_{00}$ bestimmbar ist. Sie wurden einer mittellangen Exposition ausgesetzt; unter den in jeder Ordnung aufgenommenen Platten wurden die Expositionsdauern in den Verhältnissen 1 : 3 bis 1 : 6 variiert. So waren z. B. die Zeiten in erster Ordnung 30 Sekunden bis $2^1/_2$ Minuten (40 kV, 12 Milliamp.). (In Tabelle 1 haben die Platten mit größeren Expositionsdauern höhere Nummern.) Das Entwickeln ist immer bis zur Sättigung verfolgt.

Tabelle 1. Gefundene Halbweiten der Linie Mo $K\alpha_1$

Ordnung	Platte Photogramm	Halbweite X-E.	Ordnung	Platte Photogramm	Halbweite X-E.
I	4 A	0,247	III	5 A	0,145
	B	247		B	162
	3 A	264		C	153
	B	226		4 A	150
	C	258		B	162
	2 A	253		C	140
	B	226		3 A	153
	C	232		B	160
	1 A	247		C	150
	B	253		2 A	151
	C	221		B	156
		0,243[1])		C	142
I'	5 A	0,174		1 A	148
	B	172		B	145
	C	180			0,151
	4 A	156	IV	4 A	0,145
	B	166		B	131
	C	136		C	139
	3 A	137		D	139
	B	131		3 A	139
	2 A	150		B	141
	B	148		2 A	134
	C	153		B	139
	1 A	164		1 A	141
	B	164			0,139
		0,156			

[1]) Wegen der Breite des Photometerspaltes mag dieser Wert etwa 0,01 X-E. zu hoch sein.

Zur Photometrierung wurde das Siegbahnsche registrierende Mikrophotometer benutzt, wie es nach Umbau von Sandström[1]) beschrieben ist. Der Einfluß der Breite des Photometerspaltes macht sich nur möglicherweise in den Werten der ersten Ordnung bemerkbar. Siehe die Fußnote bei der Tabelle 1. In den drei ersten Ordnungen wurde eine Auswechslung von 1 : 50 verwandt, in der vierten 1 : 30. Als Bezugsabstand ist der an den

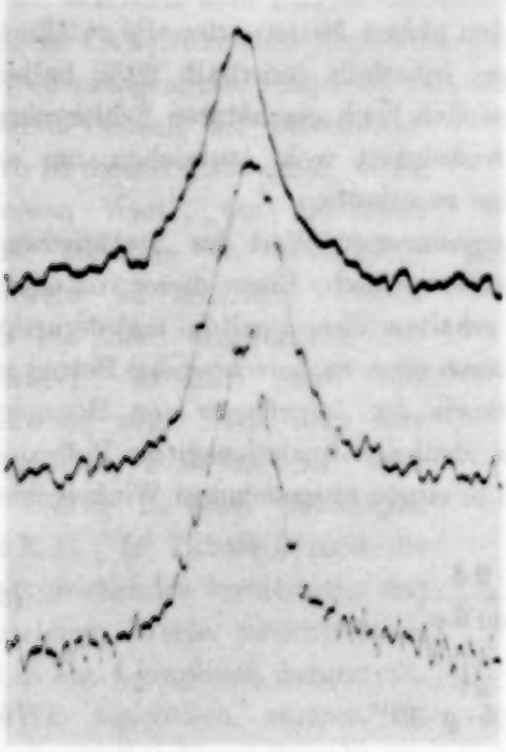


Fig. 2. Photometerkurven von Mo $K\alpha_1$ zur Bestimmung von Linienweiten von einer mittellang exponierten Platte in dritter Ordnung, 50 fach gestreckt.

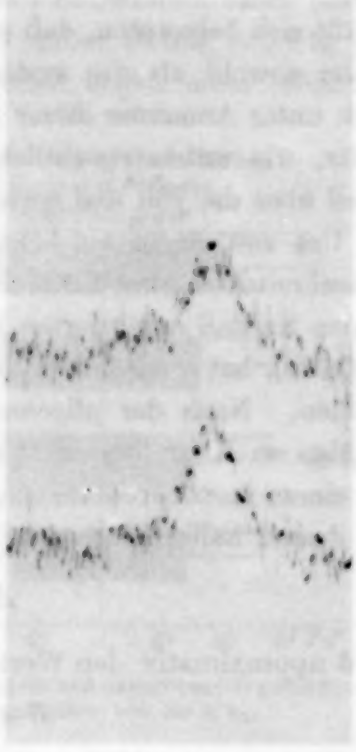


Fig. 3. Photometerkurven von Mo $K\alpha_1$ zur Bestimmung von Linienweiten von einer sehr wenig exponierten Platte in vierter Ordnung (die schlechtesten zur Auswertung verwendeten Photogramme), 30 fach gestreckt.

Photogrammen gemessene Abstand $\alpha_1 - \alpha_2$ genommen worden. Um einen Begriff von der Qualität des erhaltenen Primärmaterials zu geben, sind als Fig. 2 und 3 einige Photogramme reproduziert worden. Auf den 18 Platten, die zur Bearbeitung gelangten, sind 47 Photometerkurven aufgenommen; die Photogramme A, B, . . . beziehen sich auf verschiedene Stellen derselben Linie. Die Photogramme wurden sämtlich umgezeichnet, wobei die Körnerstörungen ausgeglichen, aber die Konturen in möglichst nahem Anschluß an die ursprünglichen beibehalten wurden.

[1]) A. Sandström, ZS. f. Phys. **84**, 541, 1933.

In Tabelle 1 sind sämtliche daraus ermittelten Halbwerte, in halber Höhe der Intensitätskurve gemessen, wiedergegeben. Bekanntlich breiten sich die Linien bei Überexponierung wegen Streuung u. dgl. nach den Seiten aus; bei den hier verwandten Expositionsdauern ist kein die Versuchsfehler überschreitender Gang der Werte aus dieser Ursache zu finden.

Dies photographisch-photometrische Verfahren ist an Genauigkeit einer Registrierung mittels Ionisationsmessungen zwar etwas unterlegen, aber es läßt sich behaupten, daß sich bei den obigen Mittelwerten die zufälligen Fehler sowohl als die systematischen jedenfalls innerhalb 20% halten. Auch unter Annahme dieser wahrscheinlich hoch geschätzten Fehlergrenze dürfte, wie unten ersichtlich, die Genauigkeit wohl ausreichen, um ein Urteil über die von uns gestellte Frage zu erlauben.

Um von einem als bekannt angenommenen Wert der „natürlichen" Linienbreite ausgehend die zu erwartende wirkliche Breite dieser von einem idealen Kristall reflektierten Linie zu erhalten (ohne Spalten- und derartige Einflüsse), hat man diesen Wert um einen eben zu berechnenden Betrag zu erhöhen. Nach der allgemeinen Theorie der Interferenz von Röntgenstrahlen an Kristallen tritt bei einem idealen Translationsgitter Reflexion von einem monochromatischen Strahl in einem ausgedehnten Winkelgebiet ein, dessen halbe Breite ist

$$\Delta\varphi = \frac{2\delta}{\sin 2\varphi}, \tag{5}$$

wo δ approximativ den Wert

$$\delta = \lambda^2 \cdot 1{,}36 \cdot \varrho \cdot 10^{10} \tag{6}$$

hat (Einheiten in CGS). Diese Verbreiterung einer Spektrallinie ist, wie man durch Umrechnen findet, dem Quadrat der Ordnungszahl der Reflexion für ein gegebenes Gitter umgekehrt proportional. Wegen der allgemeineren

Tabelle 2. Zusammenstellung der berechneten und experimentell gefundenen Halbweiten von Mo$K\alpha_1$. (Alle Werte in X-E.)

Ordnung	Natürliche Breite	Verbreiterung bei der Kristallreflexion	Berechnet ohne Verbreiterung wegen Kristalldicke	Verbreiterung wegen Kristalldicke nach Cauchois	Berechnet mit Verbreiterung wegen Kristalldicke	Experimentell gefunden
I	0,147	0,059	0,21	0,12	0,33	0,24[1])
II	0,147	0,015	0,16	0,12	0,28	0,16
III	0,147	0,007	0,15	0,12	0,27	0,15
IV	0,147	0,004	0,15	0,12	0,27	0,14

[1]) Siehe Fußnote bei Tabelle 1.

Strukturen in Kristallgittern sollte die hier besprochene Kristallverbreiterung einen etwas anderen Wert haben als diese, aber darauf braucht man in der hier zu machenden rohen Schätzung keine Rücksicht zu nehmen, besonders da sich ein etwa vorhandener unregelmäßiger Bau des Kristalls nicht berechnen läßt. Nur in der ersten Ordnung ist, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, der Betrag von Bedeutung.

Zu der nach dem Obigen berechneten halben Linienbreite muß man, wenn die Cauchoisschen Annahmen gelten, den halben Betrag von $e \operatorname{tg} \varphi$, in Wellenlängenmaß umgerechnet, addieren (oder wegen eines möglich steileren Verlaufs der Intensitätskurve in diesem Falle einen wenig kleineren Wert), um die nach dieser Methode zu erwartende Halbweite zu erhalten. Gelten aber die hier angeführten Beziehungen, so fällt diese Verbreiterung weg. Mit dem hier verwandten $e = 0{,}3$ mm wird der Betrag in allen Ordnungen 0,12 X-E. In Tabelle 2 sind die zu vergleichenden berechneten und gefundenen Werte wiedergegeben und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

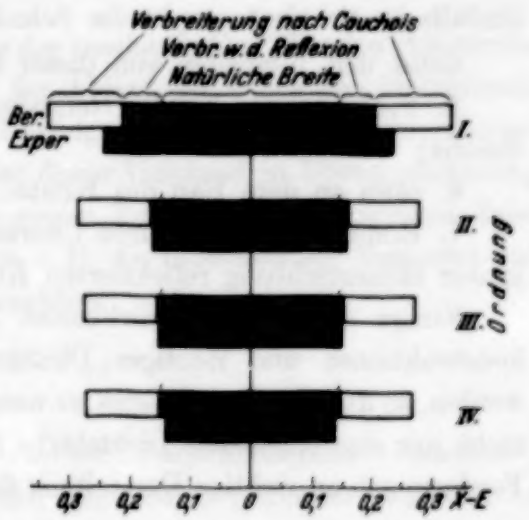


Fig. 4. Berechnete und experimentell gefundene Linienbreiten von Mo $K\,a_1$.

Wie ersichtlich, stützen die experimentellen Ergebnisse die am Anfang dieser Arbeit gemachten Annahmen. Nun ist aber zu bemerken, daß der für die Breitenberechnung genommene Wert von Allison-Williams einen von Defekten ihrer Kristalle herrührenden Betrag einschließen kann, wie auch die das Endresultat unserer Messungen mit einem derartigen von der Untersuchungsmethodik unabhängigen Fehler behaftet sein kann. Die Übereinstimmung der früher erwähnten verschiedenen Messungen dieser Halbweite deutet jedoch darauf hin, daß jene Störungen klein seien. Auch mit anderen Kristallexemplaren, z. B. mit den bei der ersten Prüfung [Sandström-Carlsson (l. c.)] verwandten Gipsblättern, sind analoge Messungen wie diese an Mo $K\alpha_1, \alpha_2$ und in höheren Ordnungen an β_1 angestellt worden, deren Ergebnisse mit diesen übereinstimmen.

Wenn also dieser früher vermutete Fehler bei der Methode, die Verbreiterung wegen der Dicke des Kristalls, für den als 1 behandelten Fall

ganz wegfällt, bleiben bei ihrer praktischen Verwendung nur folgende die ideale Linienform störenden Einflüsse daran haften:

1. die durch das Nichtzusammenfallen des Kristallzylinders und des Fokussierungszylinders bedingte Verbreiterung (analog der bei dem Rowlandschen Konkavgitter vorhandenen);

2. eventuelle Abweichung des gebogenen Kristalls von der Kreiszylinderform;

3. Fehler bei der Justierung der Atomebenen parallel der Zylindergeneratrix;

4. bei photographischer Registrierung die Verbreiterung wegen schrägen Einfalls in die photographische Schicht;

nebst den folgenden von dieser Methode nicht abhängigen:

5. Verbreiterung bei der Reflexion nach der oben erwähnten Kristalltheorie;

6. etwa an dem Bau des Kristallgitters haftende Fehler,

7. Bildung der Linie durch Überlagerung der von verschiedenen Zonen in der Höhenrichtung reflektierten Kreiskegelschnitte.

Einige der Fehlermöglichkeiten können durch geeignete Apparatekonstruktionen und richtiges Dimensionieren weitgehend herabgedrückt werden, so daß sie alle belanglos zu werden scheinen, und die Methode würde nicht nur eine erhebliche Lichtstärke leisten, sondern auch hoch gestellten Forderungen an richtige Darstellung der Form einer Röntgenlinie genügen.

Für stetes Entgegenkommen und fördernde Ratschläge möchte ich auch hier meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Siegbahn, herzlich danken.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, 10. Juni 1933.

Energiesatz und Reversibilität der Elementarprozesse.

Von **Guido Beck** [1]) in Prag.

(Eingegangen am 28. Juni 1933.)

Es wird auf den Zusammenhang zwischen der Gültigkeit des Energiesatzes und der Reversibilität der Elementarprozesse hingewiesen und eine Anwendung auf das Problem des β-Zerfalls gegeben.

1. Es ist ein wohlbekannter Zug der mechanischen Theorien (klassische Mechanik, Quantenmechanik), daß der Ablauf der durch den Energiesatz geregelten Erscheinungen reversibel erfolgt. Innerhalb des Anwendungsbereiches der genannten Theorien ist dieser Umstand in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Daß auch bei einem Teil der Kernphänomene diese Reversibilität noch erfüllt ist, zeigen z. B. die interessanten Versuche von Feather[2]), nach welchen die Kernreaktion

$$B_{11} + \alpha \rightleftarrows N_{14} + n$$

umkehrbar zu erfolgen scheint.

2. Gemäß kürzlich gegebener — an Bohr anschließender — Ansätze[3]) und deren Richtigkeit vorausgesetzt, geht beim primären radioaktiven β-Zerfall pro Zerfallsprozeß der Energiebetrag

$$W' = \Delta E - W \tag{1}$$

verloren, wobei ΔE die Energiedifferenz des ursprünglichen und des entstehenden Kerns, W die Energie — einschließlich der Ruhenergie $m \cdot c^2$ — des emittierten Elektrons bezeichnet. W' variiert dabei statistisch in den Grenzen

$$m \cdot c^2 < W' < \Delta E - m \cdot c^2.$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß im Rahmen der erwähnten theoretischen Überlegungen für diese Prozesse Reversibilität nicht mehr be-

---

[1]) *Druckfehlerberichtigung* zur Arbeit des Verfassers: „Hat das negative Energiespektrum einen Einfluß auf Kernphänomene?" ZS. f. Phys. **83**, 498, 1933. Auf S. 509, Zeile 8 von unten, soll es richtig heißen:

$$\Delta E = W + W',$$

statt $E = W + W'$.

[2]) N. Feather, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 709, 1932.

[3]) G. Beck, ZS. f. Phys. **83**, 498, 1933; G. Beck u. K. Sitte, im Erscheinen.

stehen kann. Könnte nämlich ein Elektron z. B. von einem durch β-Zerfall entstandenen Th Pb-Kern mit derselben Wahrscheinlichkeit absorbiert werden, mit welcher die vorangegangene β-Emission erfolgt ist, so müßten die Hüllenelektronen des Th Pb-Atoms ständig nach der Reaktionsgleichung

$$\mathrm{Th\,Pb} + \beta \rightarrow \mathrm{ThC''}.$$

unter spontanem, durch (1) bestimmtem Energiegewinn reabsorbiert werden. Eine einfache Rechnung, welche hier nicht explizit wiedergegeben werden möge, lehrt, daß dies mit erheblicher Wahrscheinlichkeit[1]) eintreten müßte. Ein solches Verhalten ist aber mit der empirisch bekannten Stabilität des Th Pb unvereinbar.

3. Nachdem wir somit gezwungen sind, die β-Emission als einen irreversiblen Elementarprozeß anzusehen, müssen wir uns die Frage vorlegen, ob uns diese Tatsache vor prinzipielle Schwierigkeiten zu stellen geeignet ist. Dies scheint nun nicht der Fall zu sein. Es folgt vielmehr bereits aus ganz allgemeinen Überlegungen, daß wir mit der Möglichkeit rechnen müssen, bei Vorgängen, welche mit der Anwesenheit von Ladungen in Kerndimensionen zusammenhängen, auf derartige irreversible Prozesse zu stoßen.

Betrachten wir nämlich Systeme, welche aus schweren, ungeladenen Teilchen (Neutronen), positiven und negativen Elektronen bestehen, so liefern die bisherigen Theorien (Relativitätsmechanik, Diracsche Theorie des Elektrons) prinzipiell vollkommene Symmetrie im Verhalten der positiven und negativen Ladungsträger. Da wir wissen, daß nur positive Ladungen an schwere Massen gebunden vorkommen, ist diese Symmetrie mit den tatsächlich realisierten Verhältnissen unvereinbar. Die Tatsache, daß wohl positive, nicht aber negative Atomkerne in der Natur vorkommen, erfordert daher, wie schon von vielen Autoren bemerkt wurde, eine Theorie, welche keine Symmetrie bezüglich des Ladungsvorzeichens aufweist.

4. Die Existenz von Elektronen beider Vorzeichen und deren symmetrisches Verhalten steht in enger Beziehung zur Zeitumkehr, $t \rightarrow -t$, in den mechanischen Gleichungen. Eine Abänderung der Theorie, welche die Symmetrie im Ladungsvorzeichen zerstört, wird daher auch eine Modifikation des Verhaltens der Gleichungen gegen die Transformation $t \rightarrow -t$ zur Folge haben. Wenn wir auch beim gegenwärtigen Stande noch nicht in der Lage sind, den quantitativen Einfluß der Asymmetrie im Ladungsvorzeichen auf den zeitlichen Ablauf der uns interessierenden Vorgänge zu studieren, so erkennt man doch, daß ein derartiger Einfluß zu erwarten

[1]) Die Halbwertsdauer der Reabsorptionsprozesse ergibt sich von derselben Größenordnung wie die Halbwertszeiten der β-Strahler.

ist, und daß die Möglichkeit besteht, daß er sich in einer Irreversibilität der hierhergehörigen Elementarvorgänge äußert.

5. Wenn aber — im Gegensatz zu den eingangs zitierten theoretischen Ansätzen und ungeachtet der dadurch hervorgerufenen anderweitigen Schwierigkeiten — der Energiesatz beim primären β-Zerfall streng erfüllt sein sollte, so bestünde einstweilen noch kein zwingender Grund, an der Reversibilität der β-Emission zu zweifeln. Die empirisch unzweifelhafte Asymmetrie im Verhalten der positiven und negativen Elektronen würde in diesem Falle ein isoliertes Faktum darstellen, welches im dynamischen Verhalten der zur Diskussion stehenden Erscheinungen kein Korrelat besitzt.

Man erkennt daher, daß außer der Gültigkeit des Energiesatzes noch zwei andere allgemeine Eigenschaften der bisherigen Theorien durch die Erscheinungen der Kernphysik in Frage gestellt werden, die Reversibilität der mechanischen Vorgänge und die Symmetrie im Ladungsvorzeichen. Es handelt sich dabei offenbar keineswegs um isolierte Schwierigkeiten und ein Versuch, diese Schwierigkeiten zu beheben, wird zweifellos die Gesamtheit dieser Umstände zu berücksichtigen haben.

6. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß das an Stelle des Energiesatzes zu stellende Postulat

$$\frac{dE}{dt} \gtrless 0, \tag{2}$$

welches besagt, daß die Energie E eines abgeschlossenen Systems nie wachsen kann, die oben erhaltene Forderung nach der Irreversibilität des β-Zerfalls mit einschließt. Die Gültigkeit des Postulats (2) hätte den Vorteil, a priori die Möglichkeit eines perpetuum mobile erster Art auszuschließen. Da aber die Forderung (2) über das oben gewonnene Irreversibilitätspostulat hinausgeht, kann bei unserer heutigen Kenntnis der in Frage kommenden Erscheinungen noch nicht gesagt werden, ob (2) die richtige Verallgemeinerung dieses Postulats darstellt.

Wien-Hietzing, Juni 1933.

Autorenregister.

Babits, V. und Szalontay, V. Messung des inneren Widerstandes von *B*-Verstärker-Elektronenröhren. S. 260.

Beck, Guido. Energiesatz und Reversibilität der Elementarprozesse. S. 811.

— und Wenzel, P. Über die Streuung und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch eine kleine Kugel. S. 335.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A.

Beutler, H. Über die Hauptserien $^1S_0 - m\,^1P_1$ und $^1S_0 - m\,^3P_1$ des Quecksilberbogenspektrums (Hg I) und ihren Störungsterm $^1P_1\,(5d)^9\,(6s)^2\,6p$. S. 289.

Bhatnagar, S. S. und Lahiri, T. K. Eine magnetische Untersuchung der Ein-Elektronenbindungen in Verbindungen vom Typ der Tellur-Dimethyl-Dihalogenide. S. 671.

Blochinzev, D. und Nordheim, L. Zur Theorie der anomalen magnetischen und thermoelektrischen Effekte in Metallen. S. 168.

Brons, F. s Coster, D.

Brüche, E. und Johannson, H. Elektronenmikroskopische Beobachtungen an der Barium-Aufdampfkathode. S. 56.

Bücks, Karl und Müller, Hans. Über einige Beobachtungen an schwingenden Piezoquarzen und ihrem Schallfeld. S. 75.

Campbell, J. Stuart. Hyperfeinstruktur im Bogenspektrum des Fluors. S. 393.

Carlsson, Erik. Quadrupolübergänge und andere neue schwache Linien in den *K*-Spektren der Elemente 37 Rb bis 42 Mo. II. S. 119.

— Über die Abhängigkeit des bei Verwendung von gebogenen Kristallen in der Röntgenspektroskopie entstehenden Fokussierungseffekts von dem Biegungsmechanismus der Kristalle. S. 801.

Coster, D., Brons, F. und Ziel, A. van der. Die sogenannte zweite positive Gruppe des Stickstoffspektrums. S. 304.

— und Thijssen, W. J. Über die Anregung der Röntgenlinien zweiter Art. S. 686.

Derjaguin, B. Die Formelastizität der dünnen Wasserschichten. S. 657.

Dessauer, Friedrich. Quantenphysik der biologischen Röntgenstrahlenwirkungen. Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn Glocker. S. 218.

Distler, W. und Mönch, G. Austrittsarbeit und Atomabstand. S. 271.

Droste zu Vischering, G. Frhr. v. Über eine Untersuchung der vom RaD emittierten Wellenstrahlung nach der Wilsonmethode. S. 17.

Edlén, Bengt. Termtabellen zu den Atomspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. S. 746.

Edler, H. und Zeier, O. Die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Drucken. S. 356.

Farkas, L. und Levy, S. Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls. S. 195.

Fleischmann, R. Über den äußeren lichtelektrischen Effekt an Alkalihalogeniden. S. 717.

Frisch, R. und Stern, O. Anomalien bei der spiegelnden Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. I. S. 430.

Frisch, R. Anomalien bei der Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. II. S. 443.
Funke, G. Über ein Bandenspektrum des Bariumhydrids. S. 610.
Gábor, D. Elektrostatische Theorie des Plasmas. S. 474.
Gapon, E. N. Zur Theorie des Atomkerns. IV. S. 509.
— Zur Theorie des Atomkerns. V. S. 520.
Ginsel, L. A. und Ornstein, L. S. Die optische Bestimmung der Diffusionskonstante für Natrium. S. 276.
Goldhammer, A. D. Über den Einfluß von oberflächlichen Ladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlechtleitenden Substanzen. S. 212.
Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Die abnorme Verstärkung des Quecksilbertripletts 5461, 4358, 4047 durch hochgradig trockenen Wasserstoff und das Verhalten der übrigen Gase in dieser Beziehung. S. 402.
— — Positive Säule im Hittorfschen Dunkelraum. S. 740.
Haglund, Philip. Präzisionsmessungen in der L-Serie der Elemente Molybdän und Silber. S. 248.
Heimer, Alf und Heimer, Tage. Über das Bandenspektrum des Kupferhydrids. S. 222.
Heimer, Tage s. Heimer, Alf.
Heitler, W. Über die bei sehr schnellen Stößen emittierte Strahlung. S. 145.
Hermann, P. C. Über magnetische Nachwirkung. S. 565.
Herzberg, Luise. Über ein neues Bandensystem des Berylliumoxyds und die Struktur des BeO-Moleküls. S. 571.
Hirone, Tokutarô s. Honda, Kôtarô.
Hlučka, Franz. Einfluß der Metalloberfläche auf die Lage der Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt. S. 364.
— Das selektive Verhalten von Legierungen beim äußeren lichtelektrischen Effekt. S. 367.
Hönl, H. Zur Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen. S. 1.
Honda, Kôtarô und Hirone, Tokutarô. Über die diamagnetische Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls. S. 208.
Horiuti, J. Zur Schwingungsstruktur im Tetrachlorkohlenstoffspektrum. S. 380.
Inglis, D. R. Die magnetische Umwandlung der Hyperfeinstruktur in Quecksilber. S. 466.
Johannson, H. s. Brüche, E.
Kaya, S. Über die Remanenz von Eiseneinkristallen. S. 705.
Keussler, V. v. Über das Spektrum des Ar^{++}-Ions Ar III. S. 42.
Khan, Mohd. Jan s. Samuel, R.
Kösters, H. s. Meitner, L.
Kolhörster, W. und Tuwim, L. Das Gesetz der geraden Linie bei Höhenstrahlungskoinzidenzen und seine experimentelle Gültigkeit. S. 629.
Koppenfels, Werner v. Zur Behandlung des Starkeffektes nach den Methoden der Störungstheorie. S. 694.
Korth, K. Dispersionsmessungen an Kaliumbromid und Kaliumjodid im Ultraroten. S. 677.
Kühne, Joachim. Messungen im Rotationsspektrum des Wasserdampfes. S. 722.
Lahiri, T. K. s. Bhatnagar, S. S.
Lessheim, H. und Samuel, R. Über die Dissoziation zweiatomiger Moleküle mit p-p-Bindung. S. 637.
Levy, S. s. Farkas, L.
Luft, Karl Friedrich. Über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Bromdampf und Jodchloriddampf. S. 767.
Lustig, A. und Reiss, M. Kritische Bemerkungen zur Auswertung der Ladungsmessungen an kleinen Probekörpern. S. 131.
Mahajan, L. D. Flüssige Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. S. 676.
Meitner, L. und Kösters, H. Über die Streuung kurzwelliger γ-Strahlen. S. 137.
Meyeren, W. v. Ein Beitrag zur elektrischen Aufzehrung von Gasen bei sehr geringen Drucken. S. 531.
Mönch, G. und Stechhöfer, St. Über Thermo- und Voltaspannungen des Kupferoxyduls. S. 59.
— s. Distler, W.

Mrowka, Bernhard. Weitere Beiträge zur theoretischen Optik des Wasserstoffmoleküls. S. 448.
Müller, Hans s. Bücks, Karl.
Nikuradse, Alexander. Zur Deutung des Funkenentladungsmechanismus. S. 701.
Nordheim, L. s. Blochinzev, D.
Ornstein, L. S. s. Ginsel, L. A.
Placinteanu, Joan J. Zur Theorie des Neutrons. S. 370.
Prins, J. A. und Takens, A. J. Die *L*-, *M*- und *N*-Absorption im ultraweichen Röntgengebiet. S. 65.
Rao, A. S. Über den Kernspin des Arsens. S. 236.
Reiss, M. s. Lustig, A.
Rosenthal, A. H. Über Versuche zur Erweiterung des Heliumspektrums durch Anregung beider Elektronen. S. 794.
Samuel, R. und Khan, Mohd. Jan. Ramaneffekt einiger komplexer Cyanide. (Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung. IV.) S. 87.
— s. Lessheim, H.
Sandström, Arne. Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann. (Erste Mitteilung.) S. 541.
Schmid, R. Über die 3660 Å-Doppelbande des Kohlendioxydspektrums. S. 732.
Schouten, J. A. Zur generellen Feldtheorie. S. 92.
Schupp, P. O. Die Konstitution der anodisch erzeugten Ta_2O_5-Schichten. S. 412.
Seemann, H. J. Die elektrische Leitfähigkeit der Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung in tiefer Temperatur. S. 557.
Slevogt, Hermann. Nachtrag zu der Arbeit: „Über die Bogenspektra von Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel im Rot und nahen Ultrarot". S. 136.
Sommer, L. A. Nachthimmellicht und Nordlicht. S. 268.
Stechhöfer, St. s. Mönch, G.
Steinke, E. G. und Tielsch, H. Die Schwächung der Ultrastrahlung beim Durchgang durch verschiedene Materialien. S. 425.
Stern, O. s. Frisch, R.
Szalontay, V. s. Babits, V.
Széll, Koloman. Über die Statistik der zweiatomigen Gase. S. 112.
Takens, A. J. s. Prins, J. A.
Thijssen, W. J. s. Coster, D.
Tielsch, H. s. Steinke, E. G.
Timoshenko, Gregory. Die Lichtbogenwiederzündung als Durchschlag in stark ionisierten Gasen. S. 783.
Trumpy, B. Das Rotationsramanspektrum von O_2 bei hohem Druck. S. 282.
Tuwim, L. s. Kolhörster, W.
Wenzel, P. s. Beck, G.
Wick, G. C. Über die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen. S. 799.
Wolodkewitsch, N. Über die elektrische Diffusion der Ionen in Gasen bipolarer Beladung. S. 593.
Zaycoff, Raschco. Zur Erweiterung der Wellenmechanik. (II. Mitteilung.) S. 264.
Zeier, O. s. Edler, H.
Ziel, A. van der s. Coster, D.